

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

23.4.2004

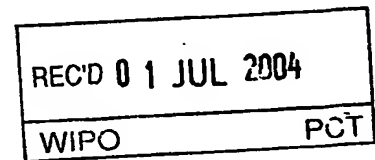
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 4月25日

出願番号  
Application Number: 特願2003-122630  
[ST. 10/C]: [JP2003-122630]

出願人  
Applicant(s): 独立行政法人情報通信研究機構

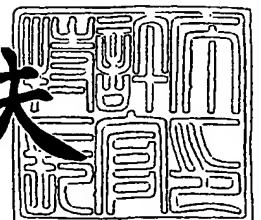


PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 CRL-03-43

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G01R 1/06

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小金井市貫井北町4丁目2番1号 独立行政法人  
通信総合研究所内

【氏名】 大友 明

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小金井市貫井北町4丁目2番1号 独立行政法人  
通信総合研究所内

【氏名】 古海 誓一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小金井市貫井北町4丁目2番1号 独立行政法人  
通信総合研究所内

【氏名】 三木 秀樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小金井市貫井北町4丁目2番1号 独立行政法人  
通信総合研究所内

【氏名】 鈴木 仁

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小金井市貫井北町4丁目2番1号 独立行政法人  
通信総合研究所内

【氏名】 田中 秀吉

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小金井市貫井北町4丁目2番1号 独立行政法人  
通信総合研究所内

【氏名】 益子 信郎

## 【特許出願人】

【識別番号】 301022471

【氏名又は名称】 独立行政法人通信総合研究所

## 【代理人】

【識別番号】 100085419

【弁理士】

【氏名又は名称】 大垣 孝

【その他】 国等以外のすべての者の持ち分の割合 0 / 1 0 0

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0215485

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プローブ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体と、

該支持体に固定されており、外部から外部エネルギーが供給されると励起され、その周辺にある結合性残基を有する第 1 の分子と該第 1 の分子と結合されるべき被結合対象物とを結合させる中間励起媒体とを具備していることを特徴とするプローブ。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のプローブにおいて、前記第 1 の分子及び前記被結合対象物の双方またはいずれか一方は、プローブ外の支持部材に固定されていることを特徴とするプローブ。

【請求項 3】 請求項 2 に記載のプローブにおいて、前記支持体は、前記支持部材に対し、前記結合が実現できる程度の精度で位置決めされていることを特徴とするプローブ。

【請求項 4】 請求項 3 に記載のプローブにおいて、前記精度は、1 nm 以下であることを特徴とするプローブ。

【請求項 5】 請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のプローブにおいて、前記中間励起媒体は励起されると、該励起された中間励起媒体から前記第 1 の分子へ移動して前記結合を行わせる結合用エネルギーを発生することを特徴とするプローブ。

【請求項 6】 請求項 5 に記載のプローブにおいて、前記励起された中間励起媒体から前記第 1 の分子への結合用エネルギーの移動は、励起三重項エネルギー移動であることを特徴とするプローブ。

【請求項 7】 請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のプローブにおいて、前記中間励起媒体は励起されると、該励起された中間励起媒体と前記第 1 の分子との間で行われる電子移動に基づいて、前記結合を行わせることを特徴とするプローブ。

【請求項 8】 請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のプローブにおいて、前記外部エネルギーは、光、電子又はイオンであることを特徴とするプローブ。

【請求項 9】 請求項 8 に記載のプロープにおいて、前記中間励起媒体は、光増感分子であり、かつ前記外部エネルギーは、前記光であることを特徴とするプロープ。

【請求項 10】 請求項 9 に記載のプロープにおいて、前記光増感分子は、プロープの先端を形成するプロープ枝と、該プロープ枝の、前記支持体側の端部から放射状に延び、かつ支持体と選択的に結合されて固定されるための複数の結合枝とを具えていることを特徴とするプロープ。

【請求項 11】 請求項 10 に記載のプロープにおいて、前記プロープ枝と前記結合枝とは互いに異なる構造を有するとともに、前記複数の結合枝が前記プロープ枝の前記端部から放射状に枝分かれした、前記プロープ枝を幹とするツリー構造であることを特徴とするプロープ。

【請求項 12】 請求項 9 から 11 のいずれか一項に記載のプロープにおいて、前記光増感分子は、デンドリマー構造体を構成していることを特徴とするプロープ。

【請求項 13】 請求項 12 に記載のプロープにおいて、前記デンドリマー構造体は、N-[3- {3, 5-ビス {3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-メルカプトベンジルチオ) ベンジルチオ} ベンジルチオ} ベンジルオキシ} -プロピオニール-4-ニトロ-1-ナフチルアミンであることを特徴とするプロープ。

【請求項 14】 請求項 9 から 13 のいずれか一項に記載のプロープにおいて、前記光増感分子は、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン誘導体であることを特徴とするプロープ。

【請求項 15】 請求項 9 から 14 のいずれか一項に記載のプロープにおいて、前記支持体に、前記光増感分子が 1 分子固定されていることを特徴とするプロープ。

【請求項 16】 請求項 8 に記載のプロープにおいて、前記中間励起媒体は、光触媒であり、かつ前記外部エネルギーは、前記光であることを特徴とするプロープ。

【請求項 17】 請求項 16 に記載のプロープにおいて、前記光触媒は、二酸化チタンであることを特徴とするプロープ。

【請求項 18】 請求項 1 から 17 のいずれか一項に記載のプロープにおいて、前記被結合対象物は、結合性残基を有する第 2 の分子であることを特徴とするプロープ。

【請求項 19】 請求項 1 から 17 のいずれか一項に記載のプロープにおいて、前記被結合対象物は、分子以外の物体であることを特徴とするプロープ。

【請求項 20】 請求項 1 から 19 のいずれか一項に記載のプロープにおいて、前記中間励起媒体は、支持体に化学結合によって固定されていることを特徴とするプロープ。

【請求項 21】 請求項 1 から 20 のいずれか一項に記載のプロープにおいて、前記結合性残基は、不飽和二重結合又は不飽和三重結合を有する脂肪族系残基であることを特徴とするプロープ。

【請求項 22】 請求項 1 から 20 のいずれか一項に記載のプロープにおいて、前記結合性残基は、不飽和二重結合又は不飽和三重結合を有する芳香族系残基であることを特徴とするプロープ。

【請求項 23】 請求項 22 に記載のプロープにおいて、前記不飽和二重結合を有する芳香族系残基が桂皮酸基である場合に、前記中間励起媒体は、N-[3- {3, 5-ビス {3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-メルカプトベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルチオ} ベンジルオキシ} -プロピオニール-4-ニトロ-1-ナフチルアミンであることを特徴とするプロープ。

【請求項 24】 支持体と、  
該支持体に固定されていて、プロープ走査対象物質との間で物理的相互作用する相互作用物質と  
を具備していることを特徴とするプロープ。

【請求項 25】 支持体と、  
該支持体に固定されていて、プロープ走査対象物質との間で化学的相互作用する相互作用物質と  
を具備していることを特徴とするプロープ。

【請求項 26】 請求項 24 または 25 に記載のプロープにおいて、前記相互作用物質は、分子であることを特徴とするプロープ。

【請求項 27】 請求項 26 に記載のプロープにおいて、前記分子は、プロープの先端を形成するプロープ枝と、該プロープ枝の、前記支持体側の端部から放射状に延び、かつ支持体と選択的に結合されて固定されるための複数の結合枝とを具えていることを特徴とするプロープ。

【請求項 28】 請求項 27 に記載のプロープにおいて、前記プロープ枝と前記結合枝とは互いに異なる構造を有するとともに、前記複数の結合枝が前記プロープ枝の前記端部から放射状に枝分かれした、前記プロープ枝を幹とするツリー構造であることを特徴とするプロープ。

【請求項 29】 請求項 26 または 28 に記載のプロープにおいて、前記分子は、デンドリマー構造体を構成していることを特徴とするプロープ。

【請求項 30】 請求項 26 から 29 のいずれか一項に記載のプロープにおいて、前記支持体に、前記分子が 1 分子固定されていることを特徴とするプロープ。

【請求項 31】 請求項 24 から 30 のいずれか一項に記載のプロープにおいて、前記プロープ走査対象物質は分子であることを特徴とするプロープ。

【請求項 32】 請求項 24 または 25 に記載のプロープにおいて、前記相互作用物質は、磁性を有する粒子であることを特徴とするプロープ。

【請求項 33】 請求項 24 から 32 のいずれか一項に記載のプロープにおいて、前記相互作用物質は、前記支持体に化学結合によって固定されていることを特徴とするプロープ。

【請求項 34】 支持体と、  
該支持体に突出するように固定されていて、プロープ走査対象物質に対し物理的作用を及ぼす作用分子と  
を具えていることを特徴とするプロープ。

【請求項 35】 請求項 34 に記載のプロープにおいて、前記作用分子は、プロープの先端を形成するプロープ枝と、該プロープ枝の前記支持体側の端部から放射状に延び、かつ支持体と選択的に結合させて固定するための複数の結合枝とを具えていることを特徴とするプロープ。

【請求項 36】 請求項 35 に記載のプロープにおいて、前記プロープ枝と

前記結合枝とは互いに異なる構造を有するとともに、前記複数の結合枝が前記プローブ枝の前記端部から放射状に枝分かれした、前記プローブ枝を幹とするツリー構造であることを特徴とするプローブ。

【請求項 37】 請求項 34 から 36 のいずれか一項に記載のプローブにおいて、前記作用分子は、デンドリマー構造体を構成していることを特徴とするプローブ。

【請求項 38】 請求項 34 から 37 のいずれか一項に記載のプローブにおいて、前記支持体に、前記作用分子が 1 分子固定されていることを特徴とするプローブ。

【請求項 39】 請求項 34 から 38 のいずれか一項に記載のプローブにおいて、前記作用分子は、前記支持体に化学結合によって固定されていることを特徴とするプローブ。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

この発明は、半導体デバイスや分子デバイスの作製や相互作用の測定等に用いて好適なプローブに関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

近年、半導体デバイス分野や分子デバイス分野等のナノテクノロジー分野における技術開発が進められている。

##### 【0003】

従来より、半導体デバイスの回路設計に基づいて、例えば、レジストパターンを形成するに当たり、フォトリソグラフィ法や電子線リソグラフィ法、あるいは走査プローブ顕微鏡や近接場プローブを用いた微細加工技術が用いられている。

##### 【0004】

具体的には、直接描画法を用いるフォトリソグラフィ法あるいは電子線リソグラフィ法では、光あるいは電子が照射された分子同士を選択的に重合させてレジストパターンを形成する（例えば、非特許文献 1 参照）。



## 【0005】

走査プローブ顕微鏡を用いる方法では、①：電氣的な励起による重合や酸化（例えば、非特許文献2参照）、②：触媒反応（例えば、非特許文献3参照。）、③：ディップペン方式（例えば、非特許文献4参照。）等を利用して、レジストパターンを形成する。また、近接場光プローブを用いる方法では、近接場光が照射された分子同士を光重合させてレジストパターンを形成する（例えば、非特許文献5参照）。

## 【0006】

一方、ナノテクノロジー分野をサポートするに当たり、従来よりも高分解能で制御可能な新たな測定技術の開発や、分子やナノ粒子等のナノ構造体評価として、新たな物理的、化学的性質を分子分解能で測定する技術の開発も進められている。

## 【0007】

## 【非特許文献1】

「ナノテクノロジーと高分子」（社）高分子学会編、エヌ・ティ・エス、第2講「ナノファブリケーションに果たす高分子の役割」

## 【非特許文献2】

Y. Okawa and M. Aono, Nature 409, 683 (2001) ; Y. Okawa and M. Aono, J. Chem. Phys. 115, 2317-2322 (2001) ; G. Dujardin, R.E. Walkup, Ph. Avouris, Science 255, 1232-1235 (1992)

## 【非特許文献3】

B. J. McIntyre, M. Salmeron and G. A. Somorjai, Science 265, 1415-1418 (1994)

## 【非特許文献4】

R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong and C. A. Mirkin, Science 283, 661-663 (1999)

## 【非特許文献5】

T. Ono and M. Esashi, Jpn. J. Appl. Phys. 37, 6745-6749 (1998) ; S. Tanaka, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 37, 6739-6744 (1998) ; Y. Yamamoto, et

al., Appl. Phys. Lett. 76, 2173-2175 (2000)

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、こうしたナノテクノロジーの発展に伴い、以下のような問題があった。

【0009】

例えば、近年の半導体デバイスに対する微細化及び高密度化の要求に対して、上述した方法によってレジストパターンを1分子単位の分解能で微細加工することは、以下に説明する問題の発生によりこれまで困難であった。

【0010】

例えば、上述したフォトリソグラフィ法を用いた光重合法の場合には、レジストパターンの分解能は照射光の半波長程度に制限される。また、電子線リソグラフィ法を用いた重合法の場合には、レジストパターンの分解能は電子線の焦点形状（直径5 nm程度）に制限される。

【0011】

また、走査プローブ顕微鏡を用いたレジストパターン形成法の場合には、上述した①～③に対応して、それぞれ以下のような問題がある。①：プローブの先端形状の変形に伴って導電特性が変化するため、高い分解能を再現性良く得ることは困難である。②：①と同様にプローブの先端形状によって分解能が制限されるうえに、触媒反応は反応源の存在下で常に起こることから触媒反応場の制御が困難である。③：この場合の分解能は、プローブから滴下する液の液量と当該液が滴下された基板の濡れ性との関係によって制限される。

【0012】

また、近接場光プローブを用いた場合には、レジストパターンの分解能は近接場光サイズに制限される。

【0013】

上述した種々の問題により、これまで、レジストパターンを1分子単位の分解能で形成することができる方法の出現が望まれていた。

【0014】

その一方で、近年、これまでの半導体デバイスに替わり、1分子単位の寸法で動作可能な機能性分子を複数精密に配置させた、分子デバイス等の新たなデバイスの開発が著しい。しかし、現状では、特定の機能分子を所定位置に1分子単位で配置するための技術的課題も多い。

#### 【0015】

また、こうしたナノデバイスの作製に伴い、ナノテクノロジーをサポートする技術として、ナノレベルでの相互作用を測定するための新たな測定技術の出現も望まれていた。

#### 【0016】

そこで、この発明の目的は、例えば、ナノデバイス等の作製や相互作用の測定等に用いて好適な、プローブを提供することにある。

#### 【0017】

##### 【課題を解決するための手段】

そこで、この発明の第1の要旨のプローブは、以下のような構成を有する。

#### 【0018】

すなわち、支持体と、当該支持体に固定されており、外部から外部エネルギーが供給されると励起され、その周辺にある結合性残基を有する第1の分子と該第1の分子と結合されるべき被結合対象物とを結合させる中間励起媒体とを具えている。

#### 【0019】

このようなプローブによれば、中間励起媒体が外部エネルギーで励起されると、中間励起媒体から第1の分子及び被結合対象物に物理的な作用が及ぶ。その結果、このプローブによれば、第1の分子と被結合対象物との結合を、中間励起媒体の安定した励起状態を介して行うことができるうえに、中間励起媒体に基づいて1分子単位（すなわち、ナノメートルサイズ）の分解能を制御性良く得ることが可能である。

#### 【0020】

また、このようなプローブは、従来の直接励起によるリソグラフィ法の場合のように光や電子によって分解能が制限される懸念や、また走査プローブ顕微鏡や

近接場光プローブの場合のようにプローブの先端形状によって分解能が制限される懸念もない。

#### 【0021】

その結果、このようなプローブを用いることにより、従来よりも微細化及び高密度化が実現された半導体デバイスを製造することができる。

#### 【0022】

さらに、このようなプローブを用いることにより、1分子単位の寸法で動作可能な機能性分子を所定位置に高精度で配置することが可能となり、分子デバイス等のデバイスの製造に適用することができる。

#### 【0023】

また、好ましくは、第1の分子及び被結合対象物の双方またはいずれか一方は、支持部材に固定されているのが良い。

また、好ましくは、支持体は、固定部材に対し、結合が実現できる程度の精度で位置決めされているのが良い。

#### 【0024】

このようにすると、第1の分子と被結合対象物との結合を、より確実に行うことができる。

#### 【0025】

また、好ましくは、固定部材に対する支持体の位置決め精度は、1 nm以下であるのが良い。

#### 【0026】

例えば、中間励起媒体や後述する機能性分子が芳香族系分子である場合には、ベンゼン環1個当たりの大きさが約0.28 nmであることから、複数のベンゼン環で構成された中間励起媒体や機能分子の大きさは1 nm前後となる。そのため、中間励起分子に基づく分子精度の結合や機能性分子の精密な配置を行うためには、その1/10である0.1 nmの位置決め精度が必要になると推測される。また、中間励起媒体が、大きさが10 nm程度である量子ドット等のナノ粒子である場合には、同様に、その1/10である1 nmの位置決め精度が必要になると推測される。以上のことから、固定部材に対する支持体の位置ずれを、最

大でも 1 nm とすることによって、分子単位の精度で結合を行うことができる。

【0027】

また、好ましくは、中間励起媒体は励起されたとき、当該励起された中間励起媒体から第 1 の分子へ移動して結合を行わせる、結合用エネルギーを発生するのが良い。

【0028】

このようにすると、励起された中間励起媒体から結合用エネルギーの到達範囲内にある第 1 の分子と、当該第 1 の分子と結合されるべき被結合対象物とを結合させることができる。このようにして結合させることにより、中間励起媒体に基づく 1 分子単位の分解能を制御性良く得ることができる。

【0029】

また、好ましくは、励起された中間励起媒体から第 1 の分子への結合用エネルギーの移動は、励起三重項エネルギー移動であるのが良い。

【0030】

このようにすると、結合エネルギーの到達範囲を約 1 nm 以下に抑えることができるので配置精度を高めることができるうえに、低い外部エネルギー（或いは、励起エネルギーとも称する。）で第 1 分子と結合対象物とを結合させることができる。

【0031】

また、好ましくは、中間励起媒体は励起されたとき、当該励起された中間励起媒体と第 1 の分子との間で電子移動を行い、結合を行わせるのが良い。

【0032】

このようにすると、励起された中間励起媒体と第 1 の分子との間の電子の授受によってラジカルイオン化した第 1 分子と、当該第 1 の分子と結合されるべき被結合対象物とを結合させることができる。このようにして結合させることにより、中間励起媒体に基づく 1 分子単位の分解能を制御性良く得ることができる。

【0033】

また、好ましくは、外部エネルギーは、光、電子又はイオンであるのが良い。

【0034】

また、好ましくは、中間励起媒体が光増感分子である場合に、外部エネルギーは光であるのが良い。

【0035】

このようにすると、光増感分子に起因する光増感反応である光励起エネルギー移動や光励起電子移動を利用した構成とすることができる。

【0036】

また、好ましくは、光増感分子は、プローブの先端を形成するプローブ枝と、当該プローブ枝の、支持体側の端部から放射状に延び、かつ支持体と選択的に結合されて固定されるための複数の結合枝とを具えているのが良い。

【0037】

このようにすると、光増感分子と支持体との結合がより確実に行われ、よって、光増感分子をしっかりと支持体に固定することができる。また、中間励起分子のうち支持体と結合される結合枝側が放射状であるため、支持体のうち光増感分子が固定される領域を、光増感分子として機能するプローブ枝程度の微小サイズにまで高度な加工技術によって形成せずとも良いうえに、製造コストを低減することができる。

【0038】

また、好ましくは、プローブ枝と結合枝とは互いに異なる構造を有するとともに、当該複数の結合枝がプローブ枝の端部から放射状に枝分かれした、プローブ枝を幹とするツリー構造であるのが良い。

【0039】

また、好ましくは、光増感分子は、デンドリマー構造体を構成しているのが良い。

【0040】

デンドリマー構造体を構成するデンドリマー部分のうち支持体に固定される結合枝側は、緻密な放射状構造であることから、他の分子の結合枝が入り込みにくい。そのため、支持体に対して、デンドリマー構造体を1分子のみ確実に固定することができる。また、デンドリマー構造体は多数の結合枝を有しており、支持体との固定を強固に保つことができる。

## 【0041】

また、好ましくは、 dendrimer 構造体は、N-[3-{3,5-ビス(3,5-ビス(3,5-ビス(4-メルカプトベンジルチオ)ベンジルチオ)ベンジルチオ)ベンジルオキシ}プロピオニール-4-ニトロ-1-ナフチルアミン]であるのが良い。

## 【0042】

また、好ましくは、光増感分子は、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン誘導体であるのが良い。

## 【0043】

また、好ましくは、支持体に、光増感分子が1分子固定されているのが良い。

## 【0044】

また、好ましくは、中間励起媒体が光触媒である場合に、外部エネルギーは光であるのが良い。

## 【0045】

また、好ましくは、光触媒は二酸化チタンであるのが良い。

## 【0046】

また、好ましくは、被結合対象物は、結合性残基を有する第2の分子であるのが良い。

## 【0047】

また、好ましくは、被結合対象物は、分子以外の物体であるのが良い。

## 【0048】

また、好ましくは、中間励起媒体は、支持体に化学結合によって固定されているのが良い。

## 【0049】

このようにすると、中間励起媒体を、接着剤ではなく、配位結合や共有結合やイオン結合等の選択的な化学結合（或いは、化学吸着とも称する。）によって支持体に固定させることができるので、接着剤の劣化によって信頼性が低下する懸念がない。

## 【0050】

また、好ましくは、結合性残基は、不飽和二重結合又は不飽和三重結合を有する脂肪族系残基であるのが良い。

【0051】

また、好ましくは、結合性残基は、不飽和二重結合又は不飽和三重結合を有する芳香族系残基であるのが良い。

【0052】

また、好ましくは、不飽和二重結合を有する芳香族系残基が桂皮酸基である場合に、中間励起媒体は、 $N-[3-\{3,5\text{-ビス}\{3,5\text{-ビス}[3,5\text{-ビス}(4\text{-メルカプトベンジルチオ})\text{ベンジルチオ}\}\text{ベンジルチオ}\}\text{ベンジルオキシ}\}\text{-プロピオニール-4-ニトロ-1-ナフチルアミン}$ であるのが良い。

【0053】

さらに、この発明の第2の要旨のプロープは、以下のような構成を有する。

【0054】

すなわち、支持体と、この支持体に固定されていて、プロープ走査対象物質との間で物理的相互作用する相互作用物質とを具えている。

【0055】

このようなプロープによれば、相互作用物質とプロープ走査対象物質とを、物理的相互作用（例えば、双極子相互作用、静電的相互作用、磁氣的相互作用等）させることができる。

【0056】

その結果、相互作用物質とプロープ走査対象物質との間にはたらく物理的相互作用に関する情報を、相互作用物質（粒子或いは分子（作用分子とも称する。））に応じた分解能に基づいて取得することができる。

【0057】

また、支持体と、この支持体に固定されていて、プロープ走査対象物質との間で化学的相互作用する相互作用物質とを具えている。

【0058】

このようなプロープによれば、相互作用物質とプロープ走査対象物質とを、化学的相互作用（例えば、水素結合、イオン結合等）させることができる。



## 【0059】

その結果、相互作用物質とプローブ走査対象物質との間にはたらく化学的相互作用に関する情報を、相互作用物質（粒子或いは分子（作用分子とも称する。））に応じた分解能に基づいて取得することができる。

## 【0060】

また、好ましくは、相互作用物質は分子であるのが良い。このようにすると、相互作用物質とプローブ走査対象物質との間にはたらく相互作用に関する情報を、分子単位の分解能に基づいて取得することができる。

## 【0061】

また、好ましくは、この分子は、プローブの先端を形成するプローブ枝と、当該プローブ枝の、支持体側の端部から放射状に延び、かつ支持体と選択的に結合されて固定されるための複数の結合枝とを具えているのが良い。

## 【0062】

このようにすると、光増感分子と支持体との結合がより確実に行われ、よって、光増感分子をしっかりと支持体に固定することができる。また、中間励起分子の、支持体と結合される結合枝側が放射状であるため、支持体のうち光増感分子が固定される領域を、光増感分子として機能するプローブ枝程度の微小サイズにまで高度な加工技術によって形成しなくても良いうえに、製造コストを低減することができる。

## 【0063】

また、好ましくは、プローブ枝と結合枝とは互いに異なる構造を有するとともに、複数の結合枝がプローブ枝の端部から放射状に枝分かれした、プローブ枝を幹とするツリー構造であるのが良い。

## 【0064】

また、好ましくは、この分子は、デンドリマー構造体を構成しているのが良い。

## 【0065】

デンドリマー構造体を構成するデンドリマー部分のうち支持体に固定される結合枝側は、緻密な放射状構造であることから、他の分子の結合枝が入り込みにく

い。そのため、支持体に対して、 dendrimer 構造体を 1 分子のみ確実に固定することができる。また、 dendrimer 構造体は多数の結合枝を有しており、支持体との固定を強固に保つことができる。また、 dendrimer 構造体の大きさ分だけ相互作用分子を離散配置できるため、たとえ支持体に複数の分子が固定された場合でも、支持体上の先端の一つの相互作用分子のみをプローブとして実質的に作用させることが容易にできる。

【0066】

また、好ましくは、支持体に、分子が 1 分子固定されているのが良い。

【0067】

また、好ましくは、プローブ走査対象物質は分子であるのが良い。

【0068】

また、好ましくは、相互作用物質は磁性を有する粒子であるのが良い。

【0069】

このようにすると、プローブを、例えば、磁気力走査顕微鏡のプローブとして使用することができる。さらに、相互作用物質とプローブ走査対象物質との間にはたらく相互作用に関する情報を、粒子単位の分解能に基づいて取得することができる。

【0070】

また、好ましくは、相互作用物質は、支持体に化学結合によって固定されているのが良い。

【0071】

このようにすると、中間励起媒体を、接着剤ではなく、配位結合や共有結合やイオン結合等の選択的な化学結合（或いは、化学吸着とも称する。）によって支持体に固定させることができるので、接着剤の劣化によって信頼性が低下する懸念がない。

【0072】

さらに、この発明の第 3 の要旨のプローブは、以下のような構成を有する。

【0073】

すなわち、支持体と、当該支持体に突出するように固定されていて、プローブ

走査対象物質に対し物理的作用を及ぼす作用分子とを具えている。

【0074】

このようなプローブによれば、支持体に固定されている作用分子を、この作用分子からプローブ走査対象物質に及ぼされる物理的作用に対応した種々の反応に寄与させることにより、当該作用分子に基づいた分子レベルでの制御や測定が可能となる。この場合、作用分子は、励起状態又は非励起状態のいずれかの状態にあるとき、物理的作用を及ぼす分子である。

【0075】

また、この作用分子は、プローブ走査対象物質を処理する分解能に応じて、1分子とするか、2以上の複数分子とすることができる。

【0076】

また、好ましくは、この作用分子は、前記支持体に1分子固定されているのが良い。

【0077】

また、好ましくは、作用分子は、プローブの先端を形成するプローブ枝と、当該プローブ枝の、支持体側の端部から放射状に延び、かつ支持体と選択的に結合されて固定されるための複数の結合枝とを具えているのが良い。

【0078】

このようにすると、作用分子と支持体との結合がより確実に行われ、よって、作用分子をしっかりと支持体に固定することができる。また、作用分子のうち支持体と結合される結合枝側が放射状であるため、支持体のうち作用分子が固定される領域を、作用分子としての機能を有するプローブ枝程度の微小サイズにまで高度な加工技術によって形成しなくても良いうえに、製造コストを低減することができる。

【0079】

また、好ましくは、プローブ枝と結合枝とは互いに異なる構造を有するとともに、複数の結合枝がプローブ枝の端部から放射状に枝分かれした、プローブ枝を幹とするツリー構造であるのが良い。

【0080】

また、好ましくは、この作用分子は、デンドリマー構造体を構成しているのが良い。

#### 【0081】

デンドリマー構造体を構成するデンドリマー部分のうち支持体に固定される結合枝側は、緻密な放射状構造であることから、他の分子の結合枝が入り込みにくい。そのため、支持体に対して、デンドリマー構造体を1分子のみ確実に固定することができる。また、デンドリマー構造体は多数の結合枝を有しており、支持体との固定を強固に保つことができる。

#### 【0082】

また、好ましくは、支持体に、作用分子が1分子固定されているのが良い。

#### 【0083】

また、好ましくは、作用分子は、支持体に化学結合によって固定されているのが良い。

#### 【0084】

このようにすると、中間励起媒体を、接着剤ではなく、配位結合や共有結合やイオン結合等の選択的な化学結合（或いは、化学吸着とも称する。）によって支持体に固定させることができるので、接着剤の劣化によって信頼性が低下する懸念がない。

#### 【0085】

##### 【発明の実施の形態】

以下、図1から図7を参照して、この発明の実施の形態につき説明する。また、各図は、この発明が理解できる程度に各構成成分の形状、大きさ及び配置関係を概略的に示してあるに過ぎず、この発明をこれら図示例に限定するものではない。また、以下の説明において、特定の材料及び条件等を用いることがあるが、これら材料及び諸条件は単なる好適例に過ぎず、従って、何らこれらに限定されない。

#### 【0086】

##### <第1の実施の形態>

図1及び図2を参照して、この発明の第1の実施の形態につき説明する。図1

(A) は、この実施の形態のプロープ 25 の構成を概略的に示す部分断面図である。また、図 1 (B) は、この実施の形態のプロープ 25 を具える分子結合装置 100 の構成を概略的に示す部分断面図である。図 2 は、この実施の形態のプロープ 25 を具える分子結合装置 100 を用いた分子結合方法を概略的に説明する部分断面図である。

#### 【0087】

図 1 (A) に示すように、この実施の形態のプロープ 25 は、主として、支持体 12 と、支持体 12 に固定された中間励起媒体 18 a とを具えている。尚、以下の説明において、中間励起媒体である光増感分子 18 a をプロープ分子構造体と称する場合もある。

#### 【0088】

この実施の形態の支持体 12 は、外径 4 nm の金 (Au) 線で形成してある。この金線をガラスからなるキャピラリーチューブ 22 に挿入して、2 重構造のプロープ本体 23 を構成している。このプロープ本体 23 は、例えば、外径 0.05 mm の金線が挿入されたガラスからなる外径 1 mm のキャピラリーチューブをピペットプラー (サッター社製 P2000) で引き延ばした後、マイクロピペットベベラー (サッター社製 BV-10) を用いた直径 0.05  $\mu$ m のアルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 等による機械的研磨、又は 40 wt % のフッ化水素 (HF) 水溶液等による化学的研磨によってガラスの先端を内径 4 nm の太さにし、金端面を露出して得られる。尚、詳細については、"nanometer-sized electrochemical sensors," Y. shao, et al., Anal. Chem. 69, 1627 (1997) に記載されている。

#### 【0089】

また、中間励起媒体 18 a とは、外部エネルギーを吸収して励起することにより、所定の反応に間接的に寄与する媒体のことをいう。すなわち、この中間励起媒体 18 a は、励起されると何らかの物理的作用を、中間励起媒体 18 a の周辺にあるプロープ走査される対象物に及ぼす。

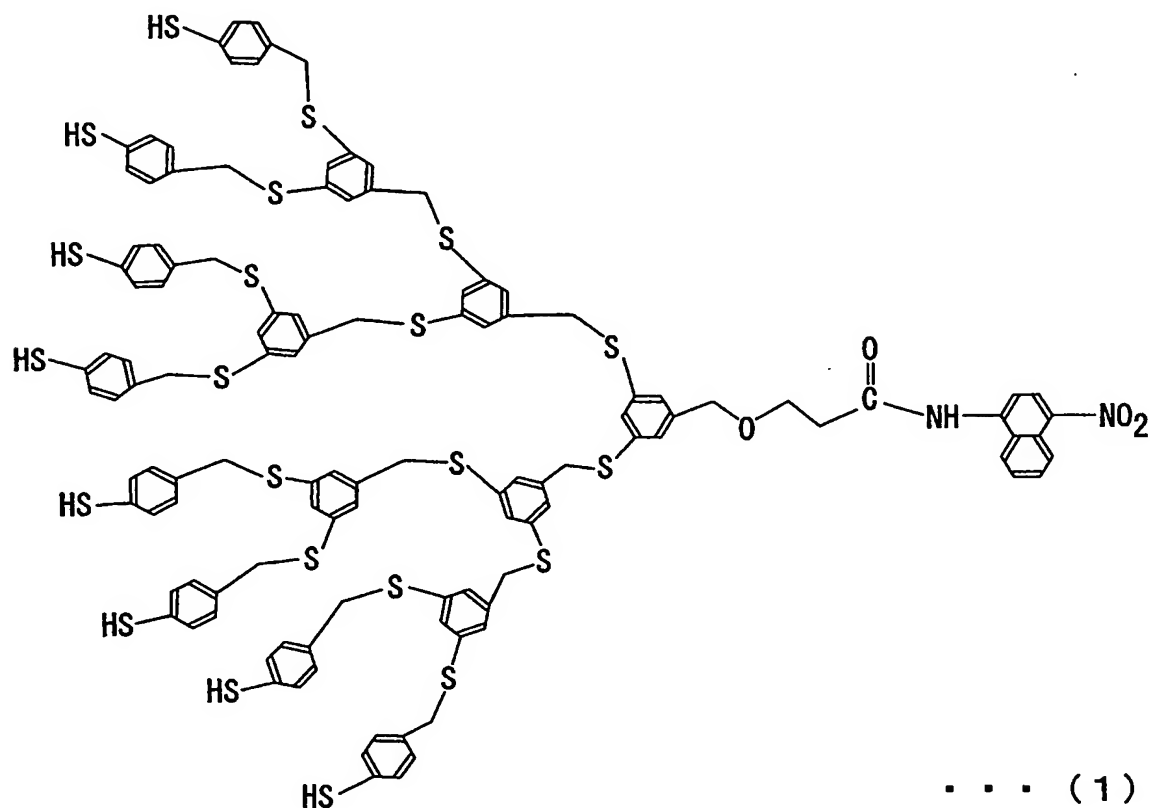
#### 【0090】

また、この実施の形態では、中間励起媒体 18 a として、下記 (1) 式で示さ

れる dendritic 構造体である、N-[3-{3,5-bis[3,5-bis(4-mercaptobenzylthio)benzylthio]benzylthio}benzylthio]propionyl-4-nitro-1-naphthylamine を用いる。すなわち、ここでは、中間励起媒体 18a として、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン誘導体からなる光増感分子を用いる。

【0091】

【化1】



【0092】

すなわち、この実施の形態における中間励起媒体である光増感分子 18a は、プローブ枝部 182a と結合枝部 181 とを具えている。具体的には、この光増感分子 18a は、幹であるプローブ枝部 182a から結合枝部 181 が有する複数の結合枝が放射状に枝分かれしたツリー構造を有している。

【0093】

具体的には、この構成例では、ツリー構造の幹側のプローブ枝部 182a は、光増感分子として機能する部分であるとともにガラス基板 24 に向かって延びて

おり、プローブの先端部分を構成している。また、ツリー構造の結合枝部 181 が有する複数の結合枝は、一端がプローブ枝部 182 a の端部であるコア（核）C（図 1（A）参照）に結合されているとともに、他端が支持体 12 に向かって支持体 12 を覆うように放射状に三次元的に広がっている。その結果、光増感分子 18 a と支持体 12 との結合がより確実に行われ、よって、光増感分子 18 a 1 分子を、しっかりと支持体 12 に固定することが可能である。

#### 【0094】

すなわち、この構成例における光増感分子 18 a は、中心骨格であるコア C から支持体 12 に向かって放射状に広がった結合枝としての複数の置換基と、コア C からガラス基板 24 に向かって延びているとともに、結合枝である置換基とは異なる構造のプローブ枝としての 1 つの置換基とを有している。

#### 【0095】

また、光増感分子 18 a のうち支持体 12 と結合される結合枝部 181 側が放射状に広がった構造であるため、支持体 12 のうち光増感分子 18 a が固定される領域を、プローブ枝程度の微小サイズにまで高度な加工技術によって形成せずとも良い。その結果、当該領域をプローブ枝部 182 a 程度のサイズにまで加工することが技術的に困難な場合でも、支持体 12 に対して光増感分子を所望数固定することができる。また、高度な加工技術を用いなくとも良いことから、製造コストを低減することができる。

#### 【0096】

すなわち、ここでの中間励起媒体 18 a は、放射状の末端にメルカプト基（—SH 基）を有する開脚長約 4 nm の円錐型 dendrimer 構造体としてのプローブ分子構造体である。ここでは、中間励起媒体 18 a の末端のメルカプト基（—SH 基）と支持体 12 の金とが結合、すなわち、Au—S 結合することによって、中間励起媒体 18 a は支持体 12 に固定されている。すなわち、中間励起媒体は、選択的な化学吸着によって支持体に固定されているため、中間励起媒体を合成樹脂等の接着剤を用いて支持体 12 に固定する場合のように、接着剤の劣化によって信頼性が低下する懸念がない。尚、選択的な化学吸着としては、配位結合や共有結合やイオン結合等のうち目的や設計に応じて任意好適に選択することがで

きる。また、中間励起媒体 18a はこれに限定されず、光増感分子として機能するものを任意好適に選択することができる。また、中間励起媒体 18a として、光増感分子のほかに、光触媒である結晶粒子等を用いることができる。

#### 【0097】

以下に、中間励起媒体である、N-[3- {3, 5-ビス {3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-メルカプトベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルチオ} ベンジルオキシ} -プロピオニール-4-ニトロ-1-ナフチルアミンの製造方法の一例につき説明する。尚、ここでは、以下の (A) ~ (L) の手順を順次行って製造する。

#### 【0098】

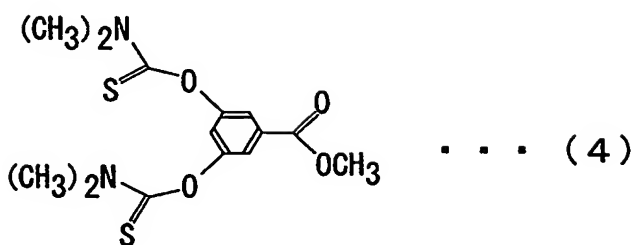
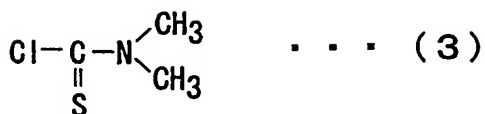
(A) 3, 5-ビス (ジメチルチオカルバモイルオキシ) 安息香酸メチルの製造

下記 (2) 式で示される 3, 5-ジヒドロキシ安息香酸メチルを 16.8 g、下記 (3) 式で示されるジメチルチオカルバモイルクロライドを 22.0 g、及び炭酸カリウム ( $K_2CO_3$ ) 30.0 g を、500 ml のアセトン ( $CH_3COCH_3$ ) に混合して攪拌しながら、30℃~35℃の範囲の温度で 24 時間反応させる。反応終了後、減圧下でアセトンを留去する。こうして得られた残渣に氷水 500 ml を加えて析出される結晶を濾別してから、さらにエタノール ( $C_2H_5OH$ ) によって再結晶させて、下記 (4) 式で示される 3, 5-ビス (ジメチルチオカルバモイルオキシ) 安息香酸メチル 32.2 g を得る。

#### 【0099】



## 【化 2】



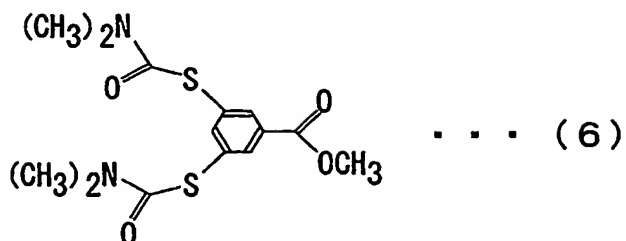
## 【0100】

(B) 3, 5-ビス (ジメチルカルバモイルチオ) 安息香酸メチルの製造

(A) で得られた 3, 5-ビス (ジメチルチオカルバモイルオキシ) 安息香酸メチル 32.0 g を、下記 (5) 式で示される 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン 200 ml に還流撹拌させながら加え、220℃～226℃の範囲の温度に保持して転位反応を行う。その後、還流撹拌をさらに2時間行った後、減圧下で 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを留去する。こうして得られた残渣に氷水 500 ml を加えて析出される結晶を濾別し、アセトンにより再結晶させて、下記 (6) 式で示される 3, 5-ビス (ジメチルカルバモイルチオ) 安息香酸メチル 25.3 g を得る。

## 【0101】

## 【化 3】



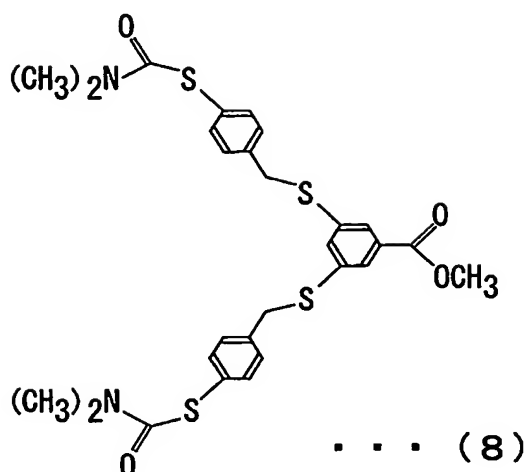
## 【0102】

(C) 3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) -安息香酸メチルの製造

(B) で得られた 3, 5-ビス (ジメチルカルバモイルチオ) 安息香酸メチル 25.0 g をアセトン 300 ml に溶解した後、2.1 倍当量のナトリウムメトキシド ( $\text{CH}_3\text{ONa}$ ) を加えて室温で 2 時間攪拌する。攪拌終了後の溶液に、さらに、下記 (7) 式で示される 4-ジメチルカルバモイルチオベンジルクロリドを 34.0 g 加えて 3 時間反応させる。反応終了後、減圧下でアセトンを留去する。こうして得られた残渣に氷水 500 ml を加えて析出される結晶を濾別した後、さらにメタノールによって再結晶させて、下記 (8) 式で示される 3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) 安息香酸メチル 19.8 g を得る。

## 【0103】

## 【化 4】



## 【0104】

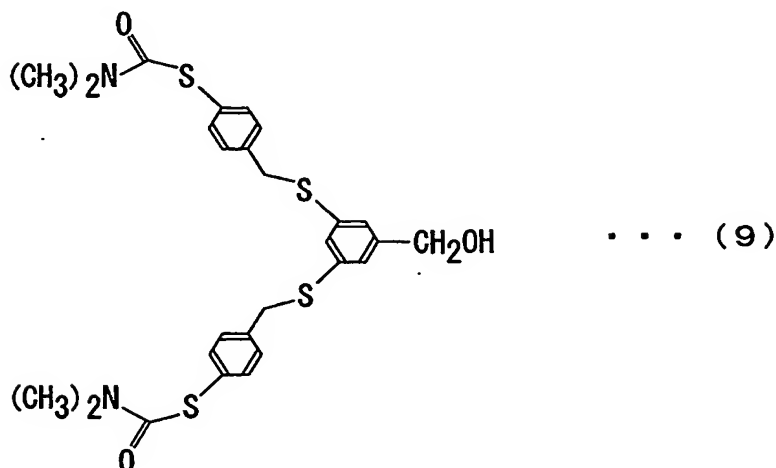
(D) 3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルアルコールの製造

(C) で得られた 3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) 安息香酸メチル 19.5 g をトルエン ( $C_6H_5CH_3$ ) 300 ml に溶解した後、この溶液に、乾燥窒素 ( $N_2$ ) 気流下及び  $5^\circ C \sim 10^\circ C$  の範囲の温度で、1.2 倍当量のナトリウム水素化ビス (2-メトキシエトキシ) アルミニウムを含有する 70% トルエン溶液を攪拌しながら 30 分間で滴下する。滴下終了後、乾燥窒素気流下及び  $5^\circ C \sim 10^\circ C$  の範囲の温度でさらに 1 時間反応させる。反応終了後、この溶液を、 $0^\circ C \sim 5^\circ C$  の範囲の温度に冷却した 10% 塩酸 ( $HCl$ ) 溶液 500 ml に攪拌しながら加えた後、酢酸エチル ( $CH_3COOC_2H_5$ ) 200 ml で 2 回抽出する。抽出後、有機層を、飽和食塩水 (Sat. NaCl aq)、飽和重曹水 (Sat.  $NaHCO_3$  aq) で洗浄によって順次洗浄した後、硫酸マグネシウム ( $MgSO_4$ ) で乾燥させる。そして、減圧下で酢酸エチルを留去させた後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィ (展開溶媒: クロ

ロホルム) によって精製して、下記 (9) 式で示される 3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルアルコール 18.0 g を得る。

【0105】

【化5】



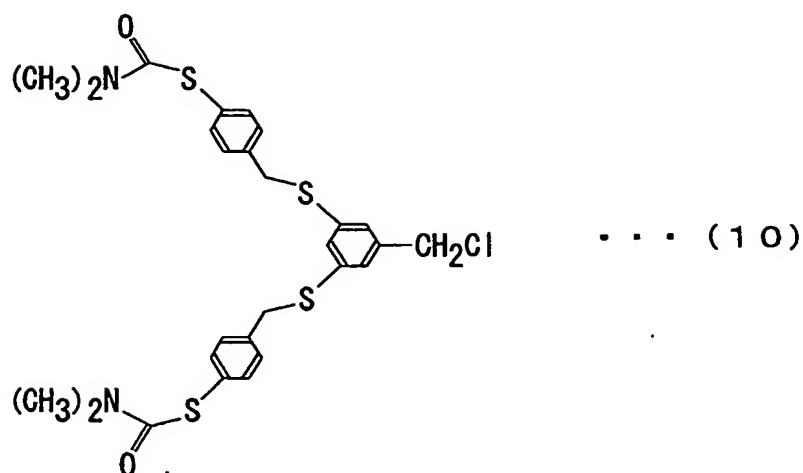
【0106】

(E) 3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルクロリドの製造

(D) で得られた 3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルアルコール 18.0 g を四塩化炭素 (CCl<sub>4</sub>) 300 ml に溶解した後、この溶液に、乾燥窒素気流下で 5℃～10℃ の範囲の温度で、1.2 倍当量のポリスチレンに担持させたトリフェニルホスフィン (シグマアルドリッチジャパン (株) 製) を攪拌しながら加える。その後、温度を除々に上昇させて還流攪拌を 2 時間行い、室温まで冷却してポリスチレン樹脂を除去する。除去した樹脂をクロロホルム (CHCl<sub>3</sub>) 200 ml で 2 回洗浄した後、減圧下で濃縮させた後、残渣をカラムクロマトグラフィーによって精製して、下記 (10) 式で示される 3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルクロライド 17.5 g を得る。

【0107】

## 【化 6】



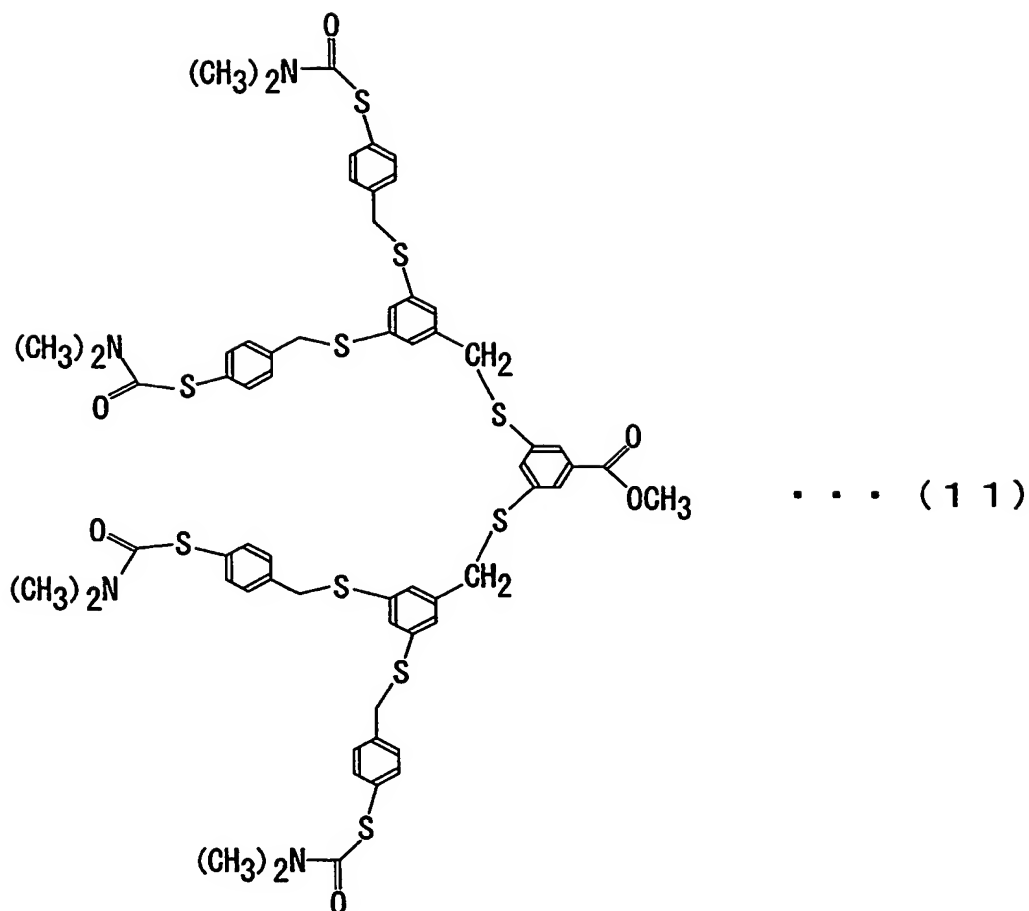
## 【0108】

(F) 3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] 安息香酸メチルの製造

(B) によって得られた 3, 5-ビス (ジメチルカルバモイルチオ) 安息香酸メチル 5.0 g をアセトン 300 ml に溶解した後、さらに 2.1 倍当量のナトリウムメトキシドを加えて室温で 2 時間攪拌する。攪拌終了後、この溶液に、(E) で得られた 3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルクロライドを 17.0 g 加えて 3 時間反応させる。反応終了後、減圧下でアセトンを留去する。こうして得られた残渣をカラムクロマトグラフィ (展開溶媒: クロロホルム) によって精製して、下記 (11) 式で示される 3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] 安息香酸メチル 14.2 g を得る。

## 【0109】

## 【化 7】



## 【 0 1 1 0 】

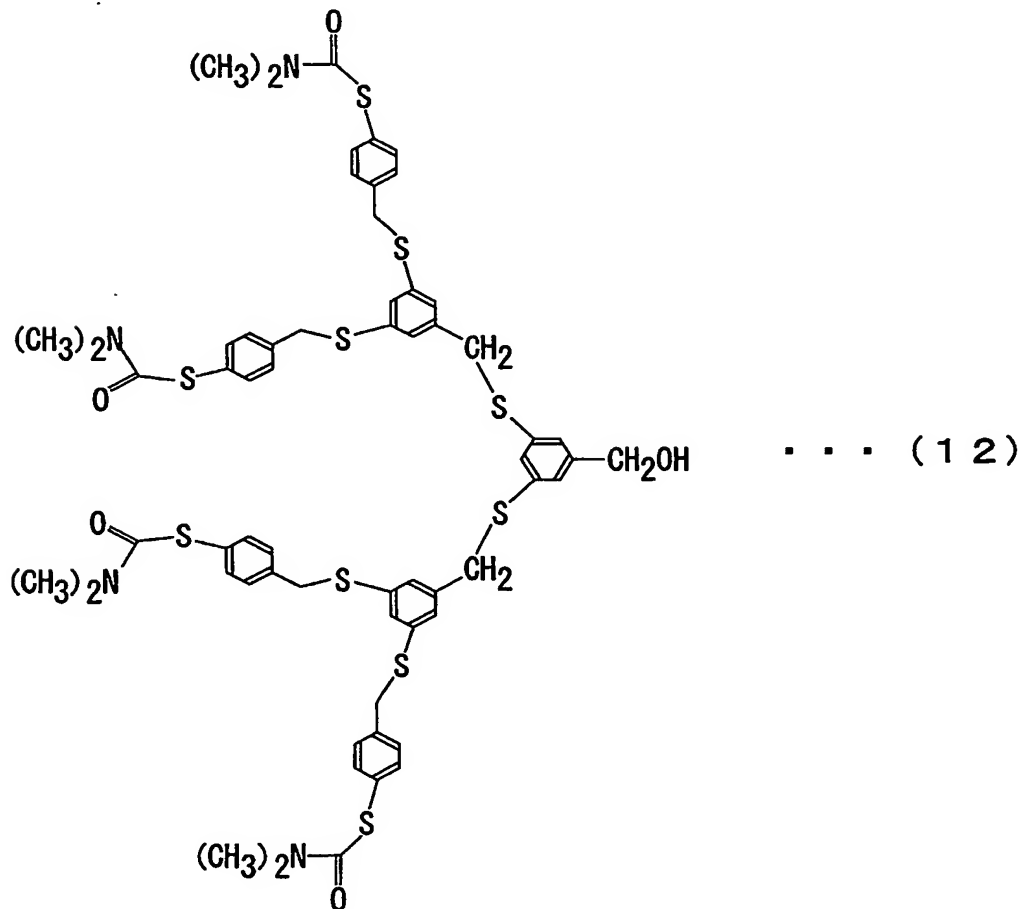
(G) 3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルアルコールの製造

(F) で得られた 3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] 安息香酸メチル 14.0 g をトルエン 200 ml に溶解した後、乾燥窒素気流下及び 5℃～10℃ の範囲の温度で、1.2 倍モルのナトリウム水素化ビス (2-メトキシエトキシ) アルミニウムを含有する 70% トルエン溶液を 30 分間で滴下する。滴下終了後、乾燥窒素気流下及び 5℃～10℃ の範囲の温度でさらに 1 時間反応させる。反応終了後、この溶液を、0℃～5℃ の範囲の温度に冷却した 10% 塩酸溶液 300 ml に攪拌しながら加えた後、酢酸エチル 150 ml で 2 回抽出する。抽出後、有機層を、飽和食塩水及び飽和重曹水で順次洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させる。そして、減圧

下で酢酸エチルを留去した後、残渣をカラムクロマトグラフィーによって精製して、下記(12)式で示される3,5-ビス[3,5-ビス(4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ)ベンジルチオ]ベンジルアルコール12.6gを得る。

【0111】

【化8】



【0112】

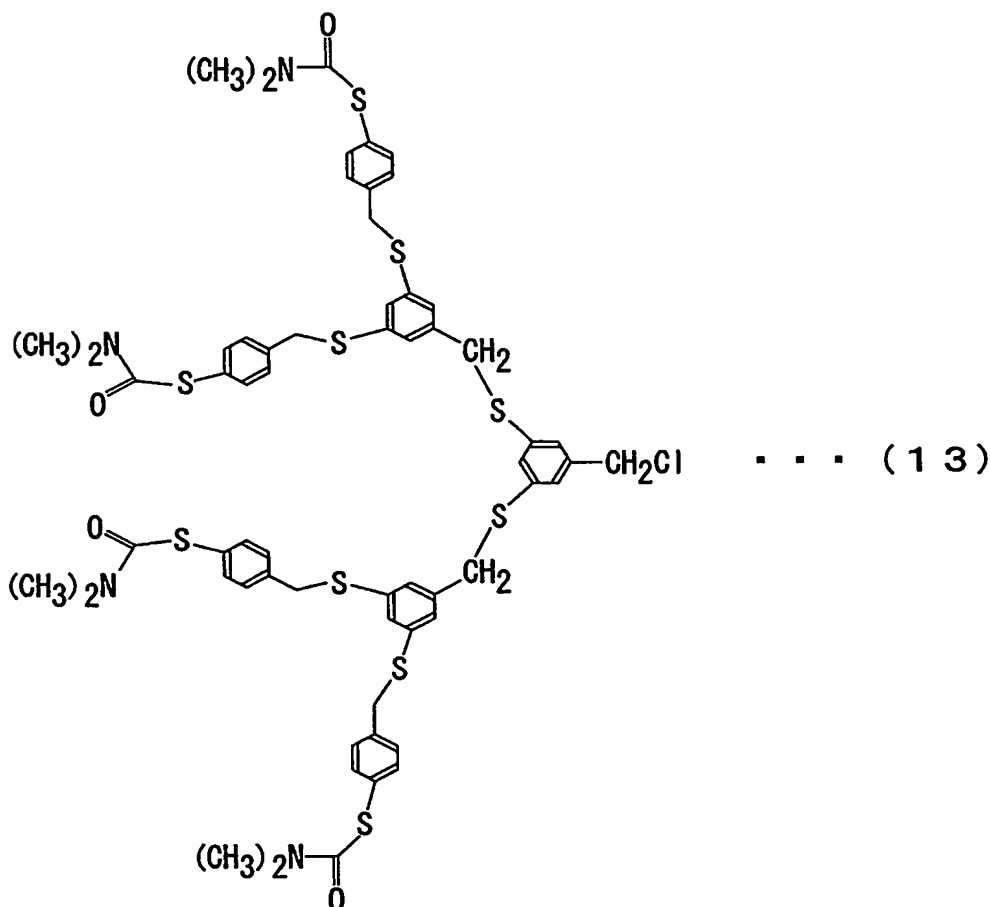
(H) 3,5-ビス[3,5-ビス(4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ)ベンジルチオ]ベンジルクロリドの製造

(G) で得られた3,5-ビス[3,5-ビス(4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ)ベンジルチオ]ベンジルアルコール12.5gを四塩化炭素200mlに溶解した後、この溶液に、乾燥窒素気流下及び5℃～10℃の範囲の温度で、1.2倍当量のP S-トリフェニルホスフィンを攪拌しながら加える。

その後、温度を除々に上昇させて還流撹拌を2時間行い、室温まで冷却して樹脂を除去する。除去した樹脂をクロロホルム200mlで2回洗浄した後、減圧下で留去させた後、残渣をカラムクロマトグラフィーによって精製して下記(13)式で示される3, 5-ビス[3, 5-ビス(4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ)ベンジルチオ]ベンジルクロリド12.0gを得る。

【0113】

【化9】



【0114】

(I) 3, 5-ビス{3, 5-ビス[3, 5-ビス(4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ)ベンジルチオ]ベンジルチオ}安息香酸メチルの製造

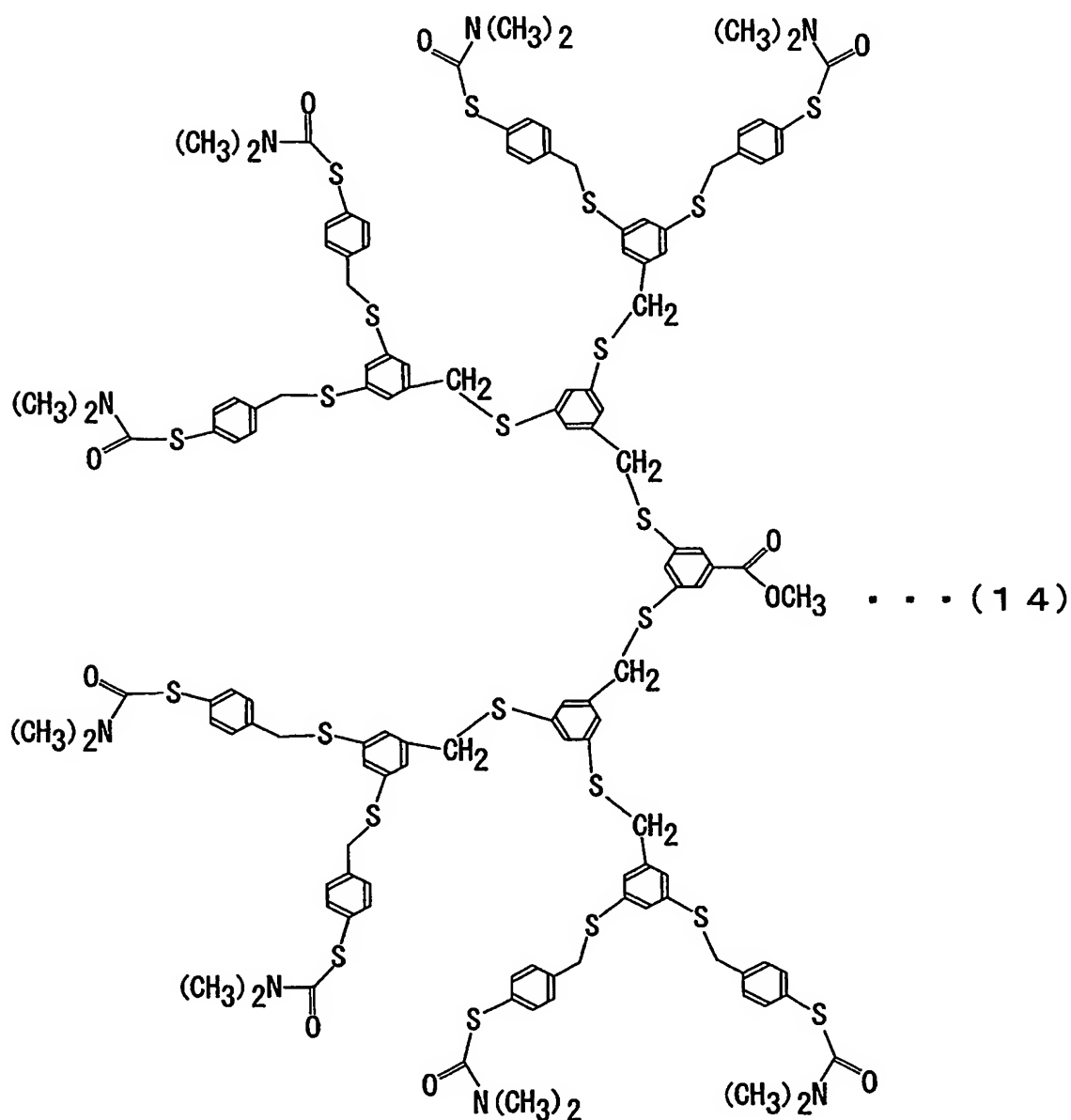
(B) によって得られた3, 5-ビス(ジメチルチオカルバモイルチオ)安息香酸メチル3.21gをアセトン300mlに溶解した後、さらに2.1倍当量のナトリウムメトキシドを加えて室温で2時間撹拌する。撹拌終了後、この溶液



に、(H) で得られた 3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルクロリドを 12.0 g 加えて 3 時間反応させる。反応終了後、減圧下でアセトン进行を留去する。こうして得られた残渣をカラムクロマトグラフィーによって精製して、下記 (14) 式で示される 3, 5-ビス {3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルチオ} 安息香酸メチル 9.81 g を得る。

【0115】

【化10】



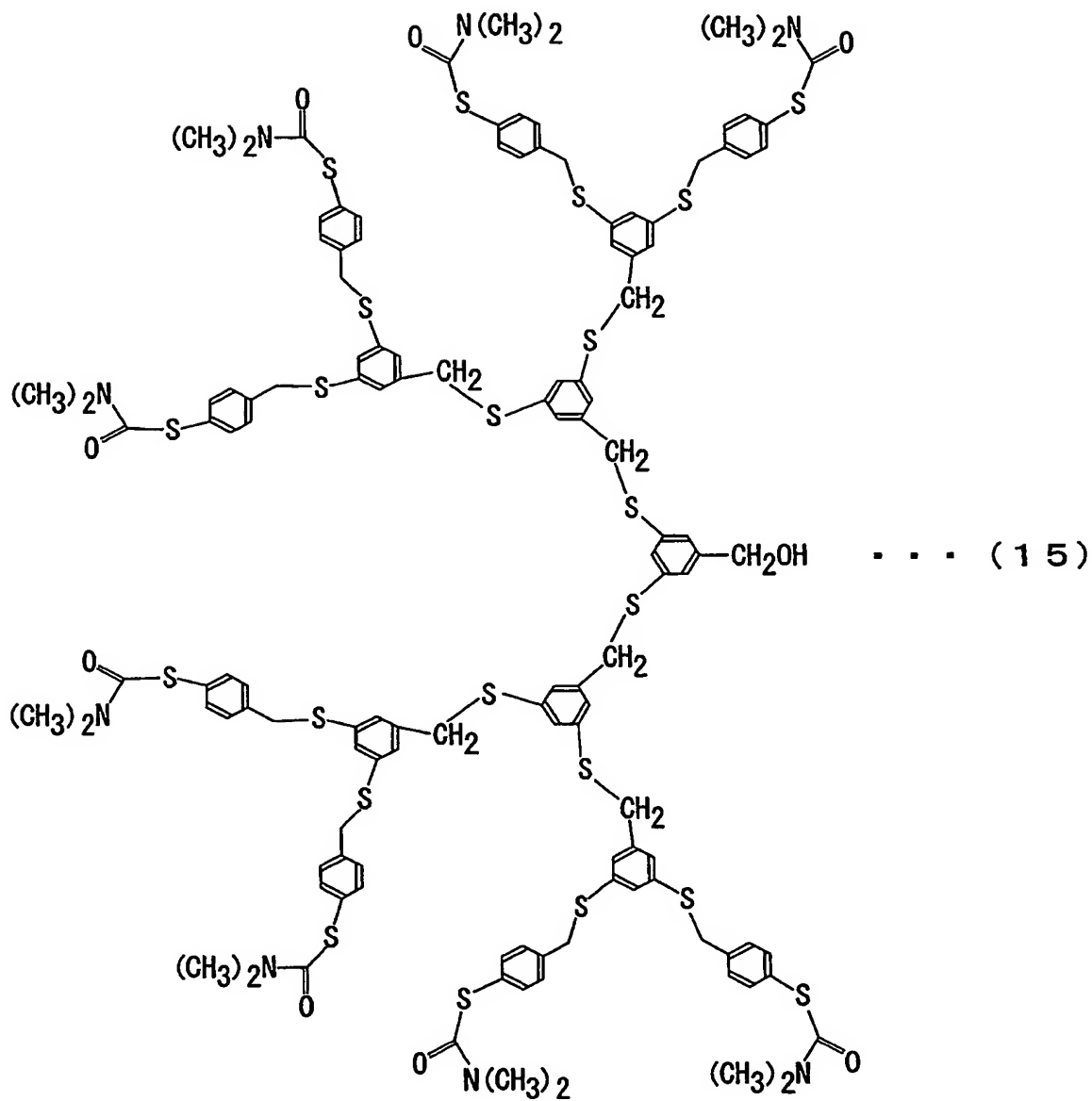
## 【0116】

(J) 3, 5-ビス {3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルチオ} ベンジルアルコールの製造

(I) で得られた 3, 5-ビス {3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルチオ} 安息香酸メチル 9.50 g をトルエン 100 ml に溶解した後、乾燥窒素気流下及び 5℃～10℃の範囲の温度で、1.2 倍モルのナトリウム水素化ビス (2-メトキシエトキシ) アルミニウムを含有する 70 wt % トルエン溶液を 30 分間で滴下する。滴下終了後、乾燥窒素気流下及び 5℃～10℃の範囲の温度でさらに 1 時間反応させる。反応終了後、この溶液を 0℃～5℃の範囲の温度に冷却した 10% 塩酸溶液 150 ml に攪拌しながら加えた後、酢酸エチル 100 ml で 2 回抽出する。抽出後、有機層を、飽和食塩水及び飽和重曹水で順次洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させる。そして、減圧下で酢酸エチルを留去させた後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィ (展開溶媒: クロロホルム: ヘキサン = 1: 1) によって精製して、下記 (15) 式で示される 3, 5-ビス {3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルチオ} ベンジルアルコール 7.20 g を得る。

## 【0117】

## 【化 11】



## 【0118】

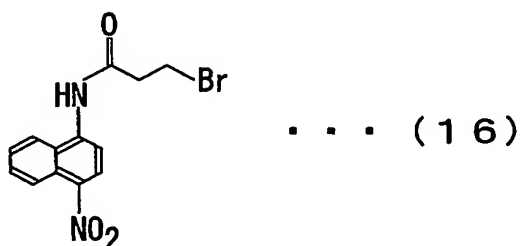
(K) N-(3-プロモプロピオニール)-4-ニトロ-1-ナフチルアミンの製造

乾燥テトラヒドロフラン溶液 50 ml に、4-ニトロナフチルアミン 3.23 g を溶解した後、この溶液に、乾燥窒素気流下及び 5℃～10℃ の範囲の温度で、乾燥テトラヒドロフラン 10 ml に溶解した 1.1 当量の 3-プロモプロピオニールクロライドを攪拌しながら滴下する。滴下終了後、乾燥窒素気流下及び 5℃～10℃ の範囲の温度でさらに 2 時間反応させる。反応終了後、減圧下で氷水

50 ml を加えて、酢酸エチル 50 ml で 2 回抽出する。抽出後、有機層を、飽和食塩水及び飽和重曹水で順次洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させる。その後、減圧下で酢酸エチルを留去した後、残渣を少量のエタノールにより再結晶させて、下記 (16) 式で示される淡黄色の N-(3-ブロモプロピオニル)-4-ニトロ-1-ナフチルアミン 2.65 g を得る。

【0119】

【化 12】



【0120】

(L) 中間励起媒体である、N-[3- {3, 5-ビス {3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-メルカプトベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルチオ} ベンジルチオ} プロピオニル]-4-ニトロ-1-ナフチルアミンの製造

(J) で得られた 3, 5-ビス {3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルチオ} ベンジルアルコールを、乾燥テトラヒドロフラン 50 ml に溶解する。その後、この溶液に、乾燥窒素気流下及び 0℃～5℃ の範囲の温度で、1 当量の水素化ナトリウム (NaH) を含有する 60% オイルサスペンションを加えて、30 分間攪拌する。その後、乾燥窒素気流下及び 0℃～5℃ の範囲の温度で、この溶液に、(K) で得られた 2 倍当量の N-(3-ブロモプロピオニル)-4-ニトロ-1-ナフチルアミンを加えて、室温で 2 時間反応させる。反応終了後、さらにクロロホルム 50 ml を加えてから飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させる。そして、減圧下で濃縮させた後、残渣をアセトン 50 ml に溶解してから 9.0 倍当量のナトリウムメトキサイドを加えて、室温で 2 時間攪拌する。攪拌後、減圧下でアセトンを留去する。こうして得られた残渣に氷水 50 ml を加えて、

クロロホルム 30 ml で 2 回抽出する。抽出後、有機層を、飽和食塩水及び飽和重曹水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させる。そして、減圧下でクロロホルムを留去した後、残渣をカラムクロマトグラフィーによって精製して、上記 (1) 式で示される  $N-[3-\{3, 5\text{-ビス}\{3, 5\text{-ビス}[3, 5\text{-ビス}(4\text{-メルカプトベンジルチオ})\text{ベンジルチオ}\}\text{ベンジルチオ}\}\text{ベンジルオキシ}\text{-プロピオニール}]-4\text{-ニトロ-1-ナフチルアミン}$  0.62 g を得る。

#### 【0121】

続いて、この実施の形態のプロープ 25 を具える分子結合装置 100 について、以下に詳細に説明する。

#### 【0122】

図 1 (B) に示すように、分子結合装置 100 は、主として、プロープ 25 と、中間励起媒体 18 a と、外部エネルギー供給部 27 とを具えている。中間励起媒体 18 a は、プロープ 25 を構成している。

#### 【0123】

図 1 (B) に示す構成例では、分子結合装置 100 は、さらに、固定部材（または、支持部材とも称する。）としての透明なガラス基板 24、スキャナ 36、カンチレバ 38、ピエゾ加振部 40、レーザ 42、光検出部 44、制御装置 46 及び発振器 48 を具えている。

#### 【0124】

外部エネルギー供給部 27 は、外部エネルギー供給源としての光源 16、シャッタ 50、フィルタ（ここでは、バンドパスフィルタとする。） 51、ミラー 52 及びレンズ 54 を具えている。ここでの制御装置 46 は、スキャナ 36、光検出部 44 及び発振器 48 と電氣的に接続されている。発振器 48 は、ピエゾ加振部 40 及びシャッタ 50 と電氣的に接続されている。スキャナ 36 は、ガラス基板 24 を支持すると共に、制御装置 46 からの信号に応じて、ガラス基板 24 を当該ガラス基板 24 の主表面の面方向（直交する X 及び Y 方向）及び基板 24 の主表面に対して垂直方向（Z 方向）に移動可能である。この構成により、プロープ 25 は、ガラス基板 24 上を走査することが可能となる。また、このスキャナ

36は、制御装置46で制御されており、ガラス基板24のXY座標位置を、プローブ25のプローブの先端に対して後述する結合が実現できる程度の位置精度で設定することができる。特に、ガラス基板24に対する支持体の位置ずれを最大でも1nmとすることにより、分子単位の精度で当該結合を行うことができる(詳細後述)。

#### 【0125】

光検出部44は、レーザ42からカンチレバ38に照射した光の反射光を検知して、これに基づく信号を制御装置46に出力する。ピエゾ加振部40は、一端にプローブ25が取り付けられたカンチレバ38の他端に取り付けられており、発振器48からの信号に基づいてカンチレバ38を振動させることによりプローブ25を振動させる。この振動の振幅や位相、周波数変化を信号として取り出し、プローブ25とガラス基板24との間隔の制御を行う。ここでは、光てこ方式を用いるが、プローブ25とガラス基板24との間隔の制御方式はこれに限るものではなく、例えば光干渉方式を用いても良い。シャッタ50は、発振器48からの信号に基づいて光源16からの励起光を遮断或いは通過させる。外部エネルギー供給部27は、プローブ25が具える後述する中間励起媒体18aを励起させる外部エネルギー(或いは、励起エネルギーとも称する。)を、当該中間励起媒体18aに供給する。具体的には、光源16からの励起光をミラー52で反射させた後、レンズ54で集光させて中間励起媒体18aに照射する。ここでの光源16は、例えば、水銀キセノンランプとする。

#### 【0126】

また、中間励起媒体18aであるN-[3- {3, 5-ビス {3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-メルカプトベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルチオ} ベンジルオキシ} -プロピオニール]-4-ニトロ-1-ナフチルアミンの支持体12への固定は、以下の手順で行うことができる。

#### 【0127】

まず、N-[3- {3, 5-ビス {3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-メルカプトベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルチオ} ベンジルオキシ} -プロピオニール]-4-ニトロ-1-ナフチルアミンの0.1mmol/Lクロロホルム溶液

を調製する。そして、このクロロホルム溶液を、支持体12の金表面にディップコート法によって塗布する。その後、金表面をクロロホルムで洗浄する。洗浄後、支持体12の金表面と結合している、メルカプト基を具えるプローブ分子構造体である中間励起媒体18aは、当該支持体12に固定された状態で残留している。こうして支持体12の先端に、中間励起媒体18aが1個固定されたプローブ（或いは、光励起三重項プローブとも称する。）25が得られる。尚、ここでは、支持体12の先端に1個の中間励起媒体を固定させた構成であるが、複数個の中間励起媒体を固定しても良い。また、中間励起媒体18aを支持体12に固定させる方法は上述に限定されず、例えば、露出させた端面に金粒子をさらに吸着させて支持体12の表面積をより一層縮小させた後、この金粒子に中間励起媒体18aを固定するなどの任意好適な方法を用いることができる。

#### 【0128】

また、この分子結合装置100は、主として、プローブ25、ガラス基板24、スキャナ36、カンチレバ38、レーザ42及び光検知部44を具えていることから原子間力顕微鏡（AFM: Atomic Force Microscope）としての機能を併せて具えているが、この限りではない。

#### 【0129】

また、光源16としては、その他にも超高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、蛍光灯、気体レーザ、液体レーザ、固体レーザ等を用いることができる。また、光としては、紫外線、可視光線、赤外線、X線等を用いることができる。これら光源及び光は、波長及び光強度の観点から適切に選定すれば良い。

#### 【0130】

続いて、この分子結合装置100を用いた分子結合方法について、図2（A）から図2（C）を参照して説明する。

#### 【0131】

この実施の形態では、支持体12に固定された中間励起媒体18aによる光増感反応を利用する。具体的には、光増感反応のうち、励起された中間励起媒体からのエネルギー移動（或いは光励起エネルギー移動とも称する。）によって結合

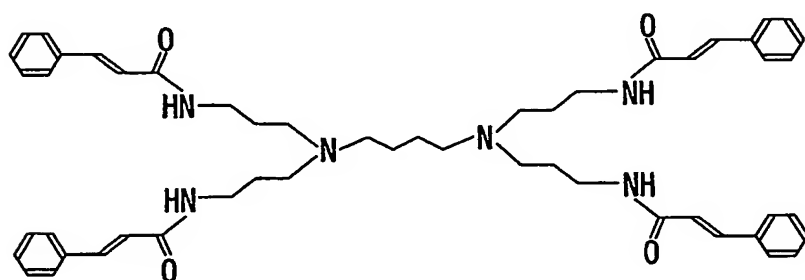
反応が起こる例につき説明する。尚、ここでは、中間励起媒体からの物理的作用のうち、励起三重項エネルギー移動を利用した重合反応について説明するが、これに限定されず、例えば、励起一重項エネルギー移動を利用することができる。

### 【0132】

まず、ガラス基板 24 上に、下記 (17) 式で示される単量体である、N,N,N,N-テトラ {3-[3-(3-フェニルアクロイル)-プロピールアミノ]-プロピール}-1,3-ジアミノプロパン 26 を塗布して固定する。これら単量体は、プローブ 25 で走査されるプローブ走査対象物質である。

### 【0133】

#### 【化13】



... (17)

### 【0134】

具体的には、まず、N,N,N,N-テトラ {3-[3-(3-フェニルアクロイル)-プロピールアミノ]-プロピール}-1,3-ジアミノプロパン のクロロホルム溶液 1 mmol/L を調製する。そして、このクロロホルム溶液を水面に適量を滴下した後クロロホルムを蒸発させて、水面上に N,N,N,N-テトラ {3-[3-(3-フェニルアクロイル)-プロピールアミノ]-プロピール}-1,3-ジアミノプロパン の単分子膜を形成する。この単分子膜を洗浄済みの石英ガラス基板 24 上に移し取り、基板 24 上にラングミュア・プロジェクト (LB: Langmuir Blodgett) 膜を形成する。この LB 膜は、レジストパターンを形成するためのレジストの原料として機能する。単量体である N,N,N,N-テトラ {3-[3-(3-フェニルアクロイル)-プロピールアミノ]-プロピール}



－1,3－ジアミノプロパン 26 は、励起三重項エネルギー移動によって励起される、結合性残基を有する第 1 の分子 28 a (以下、単に、第 1 の分子と称する場合もある。)、又は励起された第 1 の分子 28 b の被結合対象物である、結合性残基を有する第 2 の分子 30 (以下、単に、第 2 の分子と称する場合もある。 ) となる。上述したプローブ走査対象物質には、これら第 1 及び第 2 の分子 28 a 及び 30 が含まれる。

#### 【0135】

また、結合性残基としては、この実施の形態の N,N,N,N－テトラ {3－[3－(3－フェニルアクロイール)－プロピールアミノ]－プロピール}－1,3－ジアミノプロパン が有する桂皮酸基の他に、例えば、ビニル基、アクリレート基、メタクリレート基のような不飽和二重結合を有する脂肪族系残基や、 $\alpha$ －シアノ桂皮酸基、クマリン基、カルコン基、シンナミリデンアセテート基、p－フェレンジアクリルレート基、ジスチリルピラジン基のような不飽和二重結合を有する芳香族系残基や、アセチレン基、ジアセチレン基のような不飽和三重結合を有する脂肪族系残基や、ジフェニルアセチレン基、フェニルアジド基、ジピリジルジアセチレン基のような不飽和三重結合を有する芳香族系残基、及びこれら残基から誘導される基とすることができる (以下の、各実施の形態についても同様)。

#### 【0136】

その後、N,N,N,N－テトラ {3－[3－(3－フェニルアクロイール)－プロピールアミノ]－プロピール}－1,3－ジアミノプロパン 26 からなる LB 膜を有する基板 24 をスキャナ 36 (図 1 (B) 参照) に設置して、ガラス基板 24 上の N,N,N,N－テトラ {3－[3－(3－フェニルアクロイール)－プロピールアミノ]－プロピール}－1,3－ジアミノプロパン 26 とプローブ 25 の N－[3－{3,5－ビス {3,5－ビス [3,5－ビス (4－メルカプトベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルチオ} プロピオニール}－4－ニトロ－1－ナフチルアミン 18 a とを所定間隔で対向配置させる (図 2 (A))。中間励起媒体 18 a に外部エネルギーを供給していないこの段階では、励起三重項エネルギー移動は発生しない。また、このときのガラス基板 24 表面、従って単量体 26 と、支持体 12 に固定された中間励起媒体 18 a との間隔を、励起三重項エ

エネルギー移動を有効に行うために最大でも 2 nm とするのが好ましく、励起一重項エネルギー移動の場合には最大でも 10 nm とするのが好ましい。このような間隔に設定することによって、中間励起媒体と第 1 の分子間のエネルギー移動を効果的に行える。

#### 【0137】

その後、光源である水銀キセノンランプ 16 から、中間励起媒体 18 a に外部エネルギーとなる励起光を照射する。

#### 【0138】

具体的には、中間励起媒体 18 a に励起光を照射するに当たり、制御装置 46 は、光検出部 44 が検知するプローブ 25 の変位に関する信号に基づいて、発振器 48 によってピエゾ加振部 40 とシャッタ 50 とを連動させ、プローブ 25 の先端と N,N,N,N-テトラ {3-[3-(3-フェニルアクロイル)-プロピールアミノ]-プロピール}-1,3-ジアミノプロパン 26 とが所定距離接近したときに励起光が中間励起媒体 18 a に照射されるように制御する。すなわち、制御装置 46 によって、プローブ 25 をガラス基板 24 に対して鉛直方向に振動させるとともに、プローブ 25 の先端にある中間励起媒体 18 a と単量体 26 とが最も接近した時に、中間励起媒体 18 a に励起光を照射させる。ここでは、中間励起媒体 18 a に対して、通過可能波長域 405 nm 及び半値幅 10 nm のバンドパスフィルタ 51 を通過させた水銀キセノンランプ 16 からの照射光を、 $2 \text{ mW/cm}^2$  の照射強度でパルスの、すなわち断続的に照射する。このときの照射光強度は、最少でも、1つの中間励起媒体 18 a に対し 1 個のフォトンが当たって励起されるような強度とすれば良く、装置構成や材料等によって任意好適に設定できる。

#### 【0139】

外部エネルギーが照射されると、支持体 12 に固定されている中間励起媒体 18 a は励起して、励起一重項状態を経て励起三重項状態 18 b となる。詳細には、中間励起媒体 18 b のうち、光増感分子としての機能を有するプローブ枝部 182 a が励起状態 182 b となる。

#### 【0140】

その結果、励起三重項状態の中間励起媒体 18 b から、この中間励起媒体 18 b の周辺にある所定の第 1 の分子 28 a に、結合用エネルギーの移動である励起三重項エネルギー移動が起こる。具体的には、中間励起媒体 18 b から、励起三重項エネルギーの到達範囲内、すなわち 2 nm 以内の距離にある第 1 の分子 28 a に対して、励起三重項エネルギー移動が起こる。すなわち、中間励起媒体 18 a が 1 回励起される毎に、第 1 の分子 28 a が有する結合性残基の 1 つが励起されて、励起状態の結合性残基を有する第 1 の分子 28 b となる。ここでは、中間励起媒体 18 a の 1 回の励起によって、第 1 の分子 28 a が有する 4 つの桂皮酸基のうちの 1 つが励起される (図 2 (B))。

#### 【0141】

すなわち、この実施の形態によれば、中間励起媒体 18 b から励起三重項エネルギーの到達範囲内にある第 1 の分子 28 a に対してのみ、励起三重項エネルギー移動を選択的に起こすことができる。

#### 【0142】

その結果、励起三重項状態である第 1 の分子 28 b と、当該第 1 の分子 28 b の周辺にある、第 1 の分子 28 b と結合されるべき被結合対象物である第 2 の分子 30 とが重合反応によって結合する。

#### 【0143】

詳細には、単量体 26 間或いは単量体 26 内で、ベンジル位の二重結合が付加重合してシクロブタン化しシクロブタン環を有する重合体となる。すなわち、この構成例では、1 回の中間励起媒体 18 a の励起によって励起された、第 1 の分子 28 a の桂皮酸基のうちの 1 つが、第 2 の分子 30 が有する 4 つの桂皮酸基の 1 つと結合する。又は、第 2 の分子 30 が第 1 の分子 28 a 自身である場合には、1 回の中間励起媒体 18 a の励起によって励起された、第 1 の分子 28 a の桂皮酸基うちの 1 つのが、当該第 1 の分子 28 a の他の 3 つの桂皮酸基のうちの 1 つと結合する。尚、重合体は重合条件等によって相違するため、目的や設計に応じて任意好適な重合体を選択することができる。

#### 【0144】

こうして、ガラス基板 24 上に、重合体 32 を形成することができる (図 2 (

C) )。

【0145】

この構成例では、中間励起媒体 18a に励起光を照射しない限り励起三重項エネルギー移動は起こらない。そのうえ、中間励起媒体 18a と第 1 の分子 28a とを十分に接近させた状態で、すなわち、第 1 の分子 28a を、中間励起媒体 18a から発生する結合用エネルギーによって励起状態にすることができる距離に配置して、励起光の照射を行っている。

【0146】

その結果、この構成例では、励起三重項エネルギー移動を有効に行うことができるうえに、ガラス基板 24 上での重合体 32 の位置精度及び分解能を、中間励起媒体に基づいて制御することが可能である。

【0147】

その後、プローブ 25 をガラス基板 24 上方の他の位置に移動、すなわち走査させて上述と同様の方法を繰り返し行うことにより、ガラス基板 24 上に重合体 32 を形成することができる。

【0148】

その後、重合体 32 のみを基板上に残存させてレジストパターン形状とするに当たり、単量体と重合体との物性値（例えば、溶解度や昇華温度等）の違いを利用することができる。そこで、例えば、クロロホルムでガラス基板 24 表面を洗浄して単量体である N,N,N,N-テトラ {3-[3-(3-フェニルアクロイル)-プロピールアミノ]-プロピール} -1,3-ジアミノプロパン 26 を溶解させ、重合体 32 のみをガラス基板 24 上に残存させる。こうして、励起光の照射に対応して形成された重合体 32 のみをガラス基板 24 上に残存させる。こうして、励起光照射に対応して形成された重合体 32 を、分子結合装置 100 が具える AFM 機能によって確認することができる。

【0149】

上述した説明から明らかなように、この実施の形態によれば支持体に固定された中間励起媒体が励起することにより発生するエネルギー移動を利用して、分子同士を選択的に結合させることができる。また、ガラス基板に対する支持体の位

置決め精度を 1 nm 以下で行うことにより、1 分子単位の分解能を再現性良く得ることができる。尚、上述した実施の形態では、固定部材としてガラス基板を用いたが、ガラス基板の代わりに、例えば、シリコン基板、金基板等を用いても良く、これらを用いた場合でも 1 分子単位の分解能を得ることが可能である。

#### 【0150】

その結果、分子同士を結合させるに当たり、中間励起媒体に基づいて 1 分子単位の分解能を再現性良く得ることができる。よって、この分子結合方法を、レジストパターンの作製等の微細加工技術に適用することにより、従来よりも微細化及び高密度化が実現された高信頼性な半導体デバイスを得ることができる。

#### 【0151】

さらに、プローブ 25 をガラス基板 24 上で走査させるに当たり、ガラス基板に対する支持体の位置決め精度を 1 nm 以下で行うことにより、例えば、1 分子幅の分子線からなる分子配線を作製することができる。尚、分子配線を作製する場合には、1 回の中間励起媒体の励起によって、基板上の分子同士が次々となだれ的に重合するような中間励起媒体及び単量体の組み合わせを選択するのが場合によっては効果的である。

#### 【0152】

さらに、この実施の形態によれば、プローブの先端に、プローブよりも柔らかい中間励起媒体 18a が固定されている。そのため、プローブ自体がガラス基板に直接接触することによって、プローブが劣化するのを抑制できる。

#### 【0153】

尚、この実施の形態の中間励起媒体 18a は、単量体 26 の結合性残基の三重項エネルギーレベルよりも高い三重項エネルギーレベルを有するものであれば良く、中間励起媒体及び単量体の組み合わせは、目的や設計に応じて任意好適に選択することができる。さらに、中間励起媒体 18a として、支持体 12 との間で配位結合や共有結合やイオン結合などの選択的化学吸着を起こさせるための官能基を有する材料を選択することができる。そのため、支持体としては、金の他に、例えば、銀 (Ag)、銅 (Cu)、白金 (Pt)、水銀 (Hg)、鉄 (Fe)、酸化鉄 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、ヒ化ガリウム (GaAs)、リン化インジウム (In

P)等を任意好適に使用することができる。尚、支持体及び中間励起媒体の選択的化学吸着の組み合わせに関する詳細については、①H. Wolf, et al., J. Phys. Chem. 99, 7102 (1995)、②P. E. Laibinis and G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 114, 1990 (1992)、③A. Ulman, Chem. Rev. 96, 1533 (1996)、④M. R. Linford and C.E.D. Chidsey, J. Am. Chem. Soc. 115, 12630 (1993)、⑤M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger, C. E.D. Chidsey, J. Am. Chem. Soc. 117, 3145 (1995)、⑥J. Sagiv, J. Am. Chem. Soc. 102, 92 (1980)、⑦H. Lee, et al., J. Phys. Chem. 92, 2597 (1988)、⑧D. L. Allara and R. G. Nuzzo, Langmuir 1, 52 (1985) に記載されている。

#### 【0154】

また、第1の分子と当該第1の分子と結合されるべき被結合対象物とを、重合反応、架橋反応、ラジカル反応等のいずれかの反応によって選択的に結合させる場合が含まれる。

#### 【0155】

また、中間励起媒体が選択的化学吸着によって支持体に固定されていることから、上述した結合反応を、結合用エネルギーが移動可能であれば、液中、真空中、ガス雰囲気中をはじめ、結合用エネルギーが表面から移動可能な範囲内の固体内部でも行うことができる。

#### 【0156】

また、単量体26は、LB膜としてガラス基板24に固定されている場合のみに限定されない。単量体26が、ガラス基板24と中間励起媒体18aとの間に、適量供給されていれば良い。また、励起された中間励起媒体18aからのエネルギー移動の対象は、N,N,N,N-テトラ {3-[3-(3-フェニルアクロイル)-プロピールアミノ]-プロピール}-1,3-ジアミノプロパン26のような単量体分子のみに限定されず重合体であっても良い。

#### 【0157】

##### <第2の実施の形態>

図3及び図4を参照して、この発明の第2の実施の形態につき説明する。図3(A)は、この実施の形態のプロープ85の構成を概略的に示す部分断面図であ

る。また、図3 (B) は、この実施の形態のプロープ85を具える分子結合装置200の構成を概略的に示す部分断面図である。この実施の形態では、中間励起媒体として光触媒を具えるプロープであるとともに、光励起電子移動によるラジカル反応を利用して分子を所望位置に配置する点が第1の実施の形態との主な相違点である。

#### 【0158】

図3 (A) に示すように、この実施の形態のプロープ85は、主として、プロープ本体である支持体86と、当該支持体86に固定された中間励起媒体88aとを具えている。

#### 【0159】

この実施の形態の支持体86は、ガラスからなる内径8nmのナノピペットプロープである。このプロープは、例えば、ガラスからなる外径1mmのキャピラリーチューブをピペットプラー（サッター社製P2000）で引き延ばして得られる。

#### 【0160】

この実施の形態では、中間励起媒体88aとして、光触媒である（或いは光活性触媒とも称する。）粒径約10nmの二酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）（以下、チタニアとも称する。）粒子を用いることができる。

#### 【0161】

尚、中間励起媒体88aはこれに限定されず、光触媒として機能するものを任意好適に選択することができる。また、中間励起媒体88aとして、光触媒のほかに光増感分子を用いることができる。

#### 【0162】

また、中間励起媒体88aであるチタニアの支持体86の固定を、以下の手順で行う。

#### 【0163】

まず、チタニア粒子の分散水溶液0.1wt%を調整する。そして、この分散水溶液中に、先述したナノピペットプロープ86の一端を浸し、他端から真空ポンプによって分散水溶液を吸引する。これにより、ナノピペットプロープ86の先

端にチタニア粒子が物理吸着によって1粒子だけ固定された、プローブ（光励起電子移動プローブとも称する。）85が得られる。尚、この構成例のプローブ85は、プローブ本体としての支持体86の先端に中間励起媒体であるチタニア粒子88aを1粒子固定させたが、複数の粒子を支持体86に固定しても良い。また、中間励起媒体88aを支持体86に固定させる方法は上述に限定されず、任意好適な方法を用いることができる。

#### 【0164】

また、図3（B）に示すように、分子結合装置200は、プローブ85の構成以外は第1の実施の形態で説明した分子結合装置100の構成と同様であるので、ここではその具体的な説明を省略する。

#### 【0165】

続いて、この分子結合装置200を用いた分子結合方法について、図4（A）から図4（C）を参照して説明する。

#### 【0166】

この実施の形態では、支持体86に固定された中間励起分子88aによる光増感反応を利用する。具体的には、光増感反応のうち、励起された中間励起媒体と後述する第1の分子との間の電子移動（或いは、光励起電子移動とも称する。）によって結合反応が起こる例につき説明する。尚、光触媒を用いた光触媒反応の一つである光励起電子移動に関する詳細については、“Solar light induced carbon-carbon bond formation via TiO<sub>2</sub> photocatalysis”, Laura Cermenati, Christoph Richter and Angelo Albini, Chem. Commun., 805-806 (1998)に記載されている。

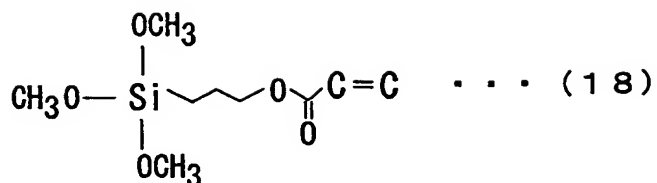
#### 【0167】

まず、固定部材（支持部材とも称する。）であるガラス基板24上に、下記（18）式で示される第2の分子となるシランカップリング剤である3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）製 信越シリコーン）90を固定する。

#### 【0168】



## 【化 14】



## 【0169】

具体的には、先ず、酢酸水溶液（濃度 0.05 wt%～0.1 wt%）をよく攪拌しながら、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを濃度 0.2 wt% となるまでゆっくり滴下する。滴下終了後、さらに 60 分間攪拌を行った後、孔径 0.45 μm のフィルターカートリッジで濾過する。

## 【0170】

こうして得られた濾液をディップコート法によって塗布した後、70℃の温度で 1 分間乾燥させることにより、ガラス基板 24 上に、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを固定することができる。また、ガラス基板 24 上に固定された 3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン 90 は、光励起電子移動によって励起される結合性残基を有する第 1 の分子 92 a の被結合対象物である、結合性残基を有する第 2 の分子となる。この第 1 の分子 92 a は、後の結合反応によって基板 24 に固定されることから被固定分子と称する場合もある。また、第 2 の分子 90 は、予め、基板 24 に固定されていることから固定分子と称する場合もある。

## 【0171】

その後、第 2 の分子 90 を具えるガラス基板 24 を、スキャナ（図 3（A）参照）に設置して、ガラス基板 24 上の第 2 の分子 90 とプローブ 85 のチタニア粒子 88 a とを所定間隔で対向配置させる（図 4（A））。中間励起媒体であるチタニア粒子 88 a に外部エネルギーを供給していないこの段階では、光励起電子移動は発生しない。

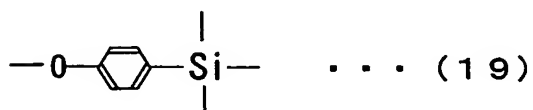
## 【0172】

その後、チタニア粒子 88 a とガラス基板 24 との間に、ラジカル生成基を有

する第1の分子として、下記(19)式で示される4-メトキシベンジルトリメチルシランを適量供給する。ここでは、例えば、4-メトキシベンジルトリメチルシラン0.2gを40mlのアセトニトリル(CH<sub>3</sub>CN)に溶かした溶液を供給する。

【0173】

【化15】



【0174】

その後、第1の実施の形態と同様の方法の方法で、第2の水銀キセノンランプ16から、チタニア粒子88aに外部エネルギーとなる励起光を照射する。ここでは、通過可能波長域365nm及び半値幅50nmのバンドパスフィルタを通過させた水銀キセノンランプ16からの照射光を、2mW/cm<sup>2</sup>の照射強度でパルス的、すなわち断続的に照射する。このときの照射光強度は、最少でも、1つの中間励起媒体18aに対し1個のフォトンが当たって励起されるような強度とすれば良く、装置構成や材料等によって任意好適に設定できる。

【0175】

外部エネルギーが照射されたチタニア粒子88aは励起して、励起状態（或いは、活性状態ともいう。）のチタニア88bとなる。その結果、チタニア粒子88bと該チタニア粒子88bの周辺にある第1の分子92aとの間で光励起電子移動（ここでは、第1の分子92aから励起状態のチタニア粒子88bへの電子供与の場合について説明するが、逆に、励起状態のチタニア粒子88bから第1の分子92aへの電子供与の場合もある。）が起こる。すなわち、チタニア粒子88bと、当該チタニア粒子88bへ電子の移動が可能な範囲内にある第1の分子92aとの間で、光励起電子移動が起こる。この電子移動により、第1の分子92aは、酸化されて励起状態であるラジカルイオン92bとなる（図4（B））。尚、ラジカルの生成は、チタニア粒子88aの1回の励起につき1個生成さ

れる。

#### 【0176】

その結果、ラジカルイオンとなった第1の分子92bと、当該ラジカルイオン92bの周辺にある所定の被結合対象物である第2の分子90とがラジカル反応によって結合して結合体94を生成する(図4(C))。この結合体94は、第1の分子92aとして機能する骨格をもつ分子構造体であることから、この結合によって、第1の分子92aを、ガラス基板24上の所定位置に実質的に固定することができる。この構成例では、チタニア粒子88aの1回の励起につき、第1の分子の1分子を所定位置に固定することができる。

#### 【0177】

その後、第1の実施の形態と同様にして、プローブ85をガラス基板24上面の他の位置に移動させて上述と同様の方法を繰り返し行い、ガラス基板24上に第1の分子の1分子を順次配置、すなわち固定することができる。尚、このとき固定する第1の分子としては、目的や設計に応じて種々の機能性分子を用いることができる。

#### 【0178】

その後、第1の実施の形態と同様の方法により、結合体94のみを、ガラス基板24上に残存させる。こうして、励起光照射に対応して形成された結合体94を、分子結合装置200が具えるAFM機能によって確認することができる。

#### 【0179】

上述した説明から明らかなように、この実施の形態によれば、支持体に固定された中間励起媒体を励起させることにより発生する電子移動を利用して、被固定分子を所定位置に配置することができる。

#### 【0180】

その結果、この実施の形態では、励起状態が安定である中間励起媒体を1回励起させることにより、中間励起媒体から生ずる物理的作用に基づいて、被固定分子1分子を所定位置に高精度で固定することができる。すなわち、この構成例では、1分子単位の分解能で分子を配置することが可能である。

#### 【0181】

したがって、例えば、第1の分子を機能性分子として、当該機能性分子を基板上の所望位置に配置することにより、オプトエレクトロニクス素子等の分子デバイスを作製することができる。

#### 【0182】

尚、この実施の形態のように、半導体を用いた中間励起媒体88aによる酸化によってラジカルイオン92bを生成する場合には、中間励起媒体88aとして、励起状態の中間励起媒体88bの価電子帯電位がラジカルイオン生成基の酸化電位より高いものを用いれば良い。よって、これら組み合わせは、目的や設計に応じて任意好適に選択することができる。さらに、必要に応じて、第1の分子を供給する際に、光励起によって伝導帯に励起された電子を受け取るアクセプターを、当該第1の分子と併せて供給しても良い。このときのアクセプターとしては、当該アクセプターの還元電位が中間励起媒体の伝導帯電位よりも低いものであれば良く、中間励起媒体がチタニアの場合には、一例として、マレイン酸を用いることができる。さらに、この実施の形態では、被結合対象物を第2の分子としたが、分子以外の基板等の物体を被結合対象物としても良い。また、ラジカルイオンとなる分子を固定分子とし、被結合対象物を被固定分子とした構成としても良い。

#### 【0183】

また、中間励起媒体88aとしては、半導体だけでなく光増感分子を用いることもできる。光増感分子を用いた光励起電子移動の場合には、光増感分子の励起状態での還元電位がラジカル生成基の酸化電位よりも高いものを選べば良い。よって、これら組み合わせは、目的や設計に応じて任意好適に選択可能であるが、例えば、光増感分子として1,4-ナフタレンジカルボニトリルを用い、トルエンを第1の分子として配置することができる。また、この場合のアクセプターとしては、アクセプターの還元電位が光増感分子の基底状態の還元電位よりも高い物であれば良い。尚、詳細については、文献1: "Radical addition to alkenes via electron transfer photosensitization." M. Fagnoni, M. Mella, and A. Albini, J. Am. Chem. Soc. 117, 7877 (1995)、及び文献2: "Electron-transfer-photosensitized conjugate alkylation." M. Fagnoni, M. Mella, and A.

Albini, J. Org. Chem. 63, 4026 (1998)に記載されている。

#### 【0184】

##### <第3の実施の形態>

図5から図7を参照して、この発明の第3の実施の形態につき説明する。図5から図7は、この実施の形態のプロープの構成をそれぞれ概略的に示す部分断面図である。

#### 【0185】

この実施の形態の第1～第3のプロープ(70、90、110)は、主として、支持体に、後述するプロープ走査対象物質と物理的相互作用又は化学的相互作用する相互作用物質が固定された構成である。各プロープの構成例につき、以下説明する。

#### 【0186】

図5は、第1のプロープ70の構成例を示す図である。第1のプロープ70は、主として、プロープ本体としての支持体76と、支持体76に固定されるとともにプロープ走査対象物質と相互作用する相互作用物質として、例えば、磁性を有する粒子(以下、単に磁性粒子と称する。)78とを具えている。

#### 【0187】

この構成例では、固定される磁性粒子として、コバルト(Co)粒子を用いる。尚、磁性粒子はコバルト粒子のみに限定されず、目的や設計に応じて任意好適なものを選択することができる。また、プロープ走査対象物質として基板75を用いる。ここでは、基板75として、例えば、高密度磁気記録媒体を用いることが可能である。

#### 【0188】

その結果、第1プロープ70をプロープ走査対象物質である基板75上で走査させることにより、第1のプロープ70を、当該第1のプロープ70が具えるコバルト粒子78と基板75との間の相互作用を利用した磁気力走査顕微鏡における測定に用いることができる。

#### 【0189】

また、図6(A)は、第2のプロープ90の構成例を示す図である。第2のプ

ローブ90は、主として、支持体92と、支持体92に固定されるとともにプローブ走査対象物質と相互作用する相互作用物質としての分子91とを具えている。

#### 【0190】

この構成例では、プローブ走査対象物質である分子99を蛍光を発する分子（すなわち、蛍光分子）とし、及び相互作用物質である分子91を蛍光分子の蛍光をエネルギー移動によって失活させる分子とする。そこで、この構成例では、例えば、相互作用物質である分子91として、その先端にローダミンBを分子99が発する蛍光を失活させる機能が保持されるように結合させたデンドリマー構造体を用い、プローブ走査対象物質である分子99として、ローダミンBを用いる。

#### 【0191】

また、第2のプローブ90の代わりに、図6（B）に示す第3のプローブ110を用いることができる。第3のプローブ110は、第2のプローブ90と同様に、支持体112と支持体112に固定された相互作用物質としての分子91とを具えているが、この構成の支持体112は、プローブ基材114にコーティングされており、プローブ本体116を構成している点が相違している。

#### 【0192】

以下に、第3のプローブ110の作製方法の概略を説明する。このプローブ本体の作製に当たり、先ず、所定形状のプローブ基材を金基板にフィードバック制御によって接触させ、プローブ基材先端に金を付着させる（これを、金付着工程と称する。）。尚、ここでのプローブ基材はAFMが具えるプローブとするがこの限りではない。金が付着しているプローブ基材と金基板との接触電位差をケルビンプローブ法によって測定して、プローブ基材の先端に金がコーティングされていることを確認する。このとき、プローブ基材の先端に金が十分にコーティングされていないことが確認された場合には、金付着工程を繰り返し行う。こうして、プローブ基材114に支持体112となる金がコーティングされたプローブ本体116を得る。その後、例えば、上述したメルカプト基（-SH基）を有する分子93が適量散布されている基板に、当該プローブ本体116を慎重に近づ

ける。そこで、この構成例では、分子 93 として、その先端がカルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）である導電性のデンドリマー構造体を用いる。このような構造の分子 93 を用いることにより、第 3 のプローブ 110 を官能基であるカルボキシル基を有する水素結合性プローブとして、走査トンネル顕微鏡（STM: Scanning Tunneling Microscope）における測定に用いることができる。その結果、メルカプト基と金との選択的化学吸着によって分子 91 を支持体 112 に固定させて、第 3 のプローブ 110 を得ることができる。

#### 【0193】

尚、これら第 2 及び第 3 のプローブの構成例では、支持体 92 の先端に分子 91 が 1 分子だけ固定された構成であるが、複数個の分子が固定されていても良い。また、ここで用いられる分子 91 はこれに限定されず、プローブ走査対象物質に対して物理的作用を及ぼす作用分子及び固定させる分子数を、目的や設計に応じて任意好適に選択することができる。例えば、図 7 (A) に示すように、支持体 80 に、例えば、上述した分子 91 が複数個（ここでは、一例として 2 個である。）固定されている構成であっても良い。或いは、図 7 (B) に示すように、支持体にそれぞれ異なる機能を有する作用分子が複数個（ここでは、一例として 3 個（82a、82b 及び 82c））固定されている構成であっても良い。

#### 【0194】

その結果、第 2 プローブ 90 の先端にある相互作用物質としての分子 91 と、当該分子 91 と対向配置されるプローブ走査対象物質である分子 99 との間隔を相対的に変動させることにより、両分子（91、99）間にはたらく相互作用に基づいて上述したエネルギー移動が開始する間隔を取得することができる。

#### 【0195】

上述した説明から明らかなように、この実施の形態によれば、相互作用物質とプローブ走査対象物質とを、物理的相互作用（例えば、双極子相互作用、静電的相互作用、磁氣的相互作用等）あるいは化学的相互作用（例えば、水素結合、イオン結合等）させることができる。

#### 【0196】

その結果、相互作用物質とプローブ走査対象物質との間にはたらく相互作用に

関する情報を、相互作用物質（粒子或いは分子）に応じた分解能に基づいて取得することができる。

#### 【0197】

以上、この発明は、上述した実施の形態の組合せのみに限定されない。よって、任意好適な段階において好適な条件を組み合わせ、この発明を適用することができる。

#### 【0198】

例えば、上述した第1の実施の形態では光励起エネルギー移動を利用したが、光励起電子移動を利用した構成であっても良い。一方、上述した第2の実施の形態では光励起電子移動を利用したが、光励起エネルギー移動を利用した構成であっても良い。

#### 【0199】

また、上述した各実施の形態では、中間励起媒体に対する外部エネルギーを光の照射としたが電子やイオン等の照射であっても良く、目的や設計に応じて任意好適に選択することができる。

#### 【0200】

##### 【発明の効果】

上述した説明から明らかなように、この発明によれば、例えば、ナノデバイス等の作製や相互作用の測定等に用いて好適なプローブを得ることができる。

#### 【0201】

例えば、支持体に中間励起媒体が固定されているプローブの場合には、中間励起媒体を励起させることにより、当該励起された中間励起媒体の周辺にある結合性残基を有する第1の分子と、当該第1の分子と結合されるべき被結合対象物とを、選択的に結合させることができる。

#### 【0202】

その結果、第1の分子と被結合対象物との結合を、中間励起媒体の安定した励起状態を介して行うことができるうえに、中間励起媒体に基づいて1分子単位の分解能を制御性良く得ることができる。

#### 【0203】



また、支持体に、プローブ走査対象物質と相互作用する物質（相互作用物質）が固定されているプローブの場合には、当該物質とプローブ走査対象物質とが相互作用（例えば、双極子相互作用、静電的相互作用、磁氣的相互作用等）する。

【0204】

その結果、相互作用物質とプローブ走査対象物質との間にはたらく相互作用に関する情報を取得することができる。

【0205】

また、支持体に、プローブ走査対象物質に対して物理的作用を及ぼす作用分子が固定されているプローブの場合には、作用分子を種々の反応に寄与させることにより、当該作用分子に基づいた分子レベルでの制御や測定が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

(A) 及び (B) は、この発明の第1の実施の形態の説明に供する概略部分断面図である。

【図2】

(A) から (C) は、この発明の第1の実施の形態の説明に供する概略部分断面図である。

【図3】

(A) 及び (B) は、この発明の第2の実施の形態の説明に供する概略部分断面図である。

【図4】

(A) から (C) は、この発明の第2の実施の形態の説明に供する概略部分断面図である。

【図5】

この発明の第3の実施の形態の説明に供する概略部分断面図である。

【図6】

(A) 及び (B) は、この発明の第3の実施の形態の説明に供する概略部分断面図である。

【図7】

(A) 及び (B) は、この発明の第 3 の実施の形態の説明に供する概略部分断面図である。

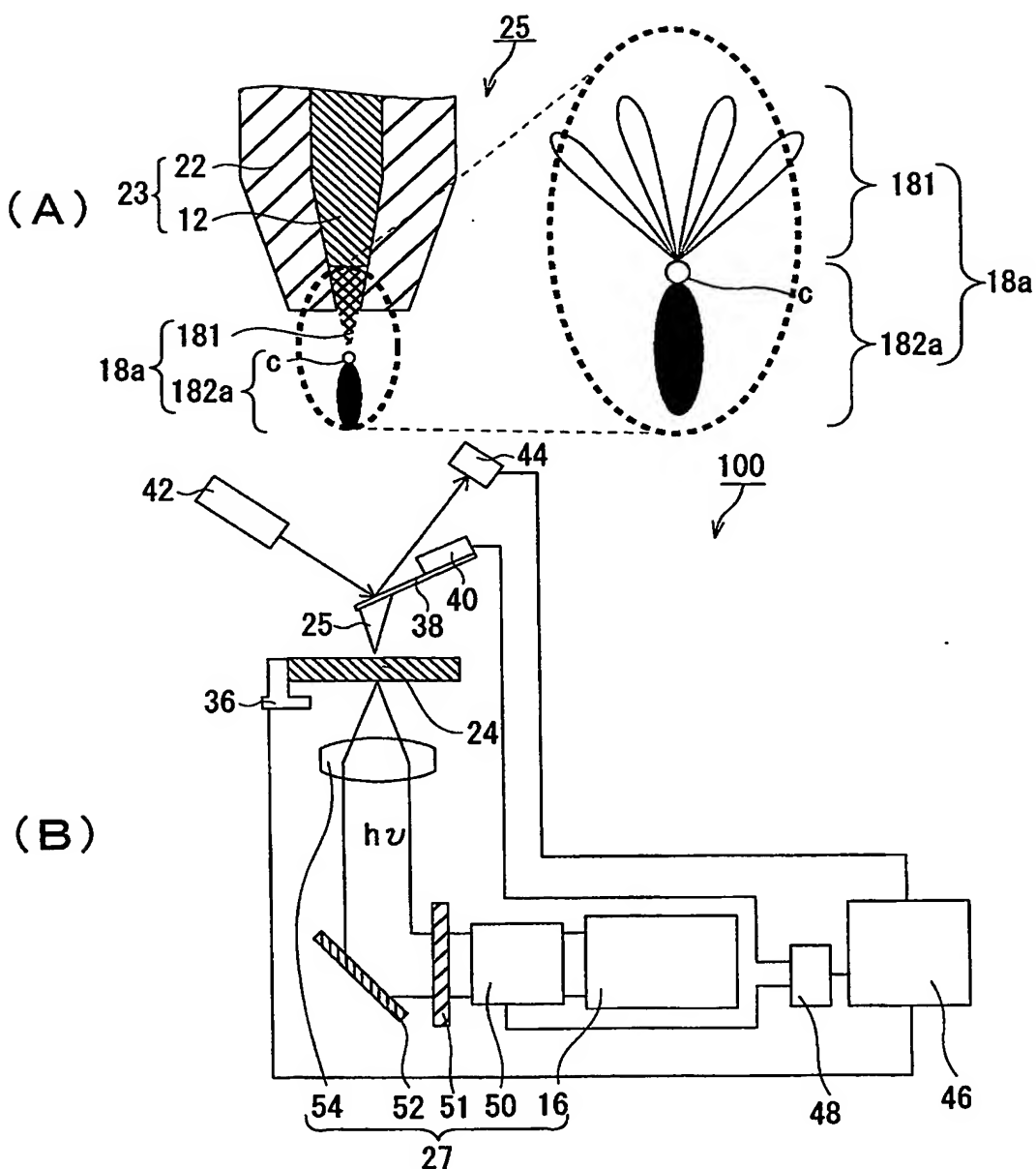
【符号の説明】

100、200：分子結合装置  
12、76、80、86、92、112：支持体  
16：光源（外部エネルギー供給源）  
18a：光増感分子（中間励起媒体）  
18b：励起状態の光増感分子（中間励起媒体）  
22、96：キャピラリーチューブ  
23、95：プローブ本体  
24：ガラス基板（支持部材）  
25、85：プローブ  
26：単量体  
27：外部エネルギー供給部  
28a、92a：第 1 の分子（結合性残基を有する第 1 の分子）  
28b、92b：励起状態の第 1 の分子  
30、90：第 2 の分子（結合性残基を有する第 2 の分子）  
32：重合体  
36：スキャナ  
38：カンチレバ  
40：ピエゾ加振部  
42：レーザ  
44：光検出部  
46：制御装置  
48：発振器  
50：シャッタ  
51：フィルタ  
52：ミラー  
54：レンズ

- 7 0 : 第 1 のプローブ
- 7 5 : 基板 (プローブ走査対象物質)
- 7 8 : コバルト粒子 (磁性粒子 (相互作用物質))
- 8 2 a、8 2 b、8 2 c : 分子 (作用分子)
- 8 8 a : チタニア粒子 (中間励起媒体)
- 8 8 b : 励起状態のチタニア粒子 (中間励起媒体)
- 9 0 : 第 2 のプローブ
- 9 1、9 3 : 分子 (相互作用物質) (作用分子)
- 9 4 : 固定された第 1 の分子骨格を有する分子 (結合体)
- 9 7 : 基板
- 9 9 : 分子 (プローブ走査対象物質)
- 1 1 0 : 第 3 のプローブ
- 1 8 1 : 結合枝部
- 1 8 2 a : プローブ枝部
- 1 8 2 b : 励起状態のプローブ枝部

【書類名】 図面

【図 1】

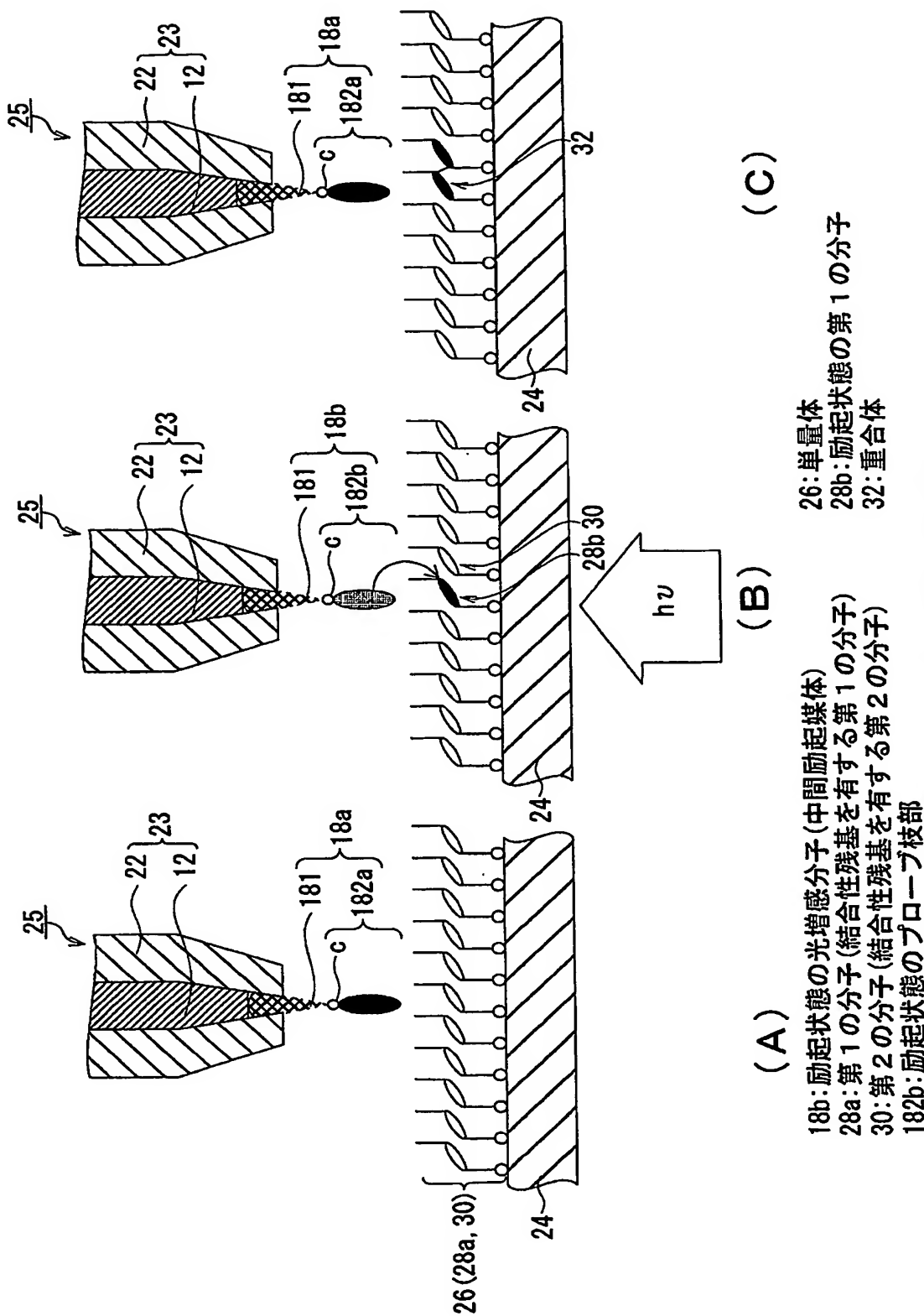


12: 支持体  
 16: 光源 (外部エネルギー供給源)  
 23: プローブ本体  
 25: プローブ  
 36: スキャナ  
 40: ピエゾ加振部  
 44: 光検出部  
 48: 発振器  
 51: フィルタ  
 54: レンズ  
 181: 結合枝部

18a: 光増感分子 (中間励起媒体)  
 22: キャピラリーチューブ  
 24: ガラス基板 (支持部材)  
 27: 外部エネルギー供給部  
 38: カンチレバ  
 42: レーザ  
 46: 制御装置  
 50: シャッタ  
 52: ミラー  
 100: 分子結合装置  
 182a: プローブ枝部

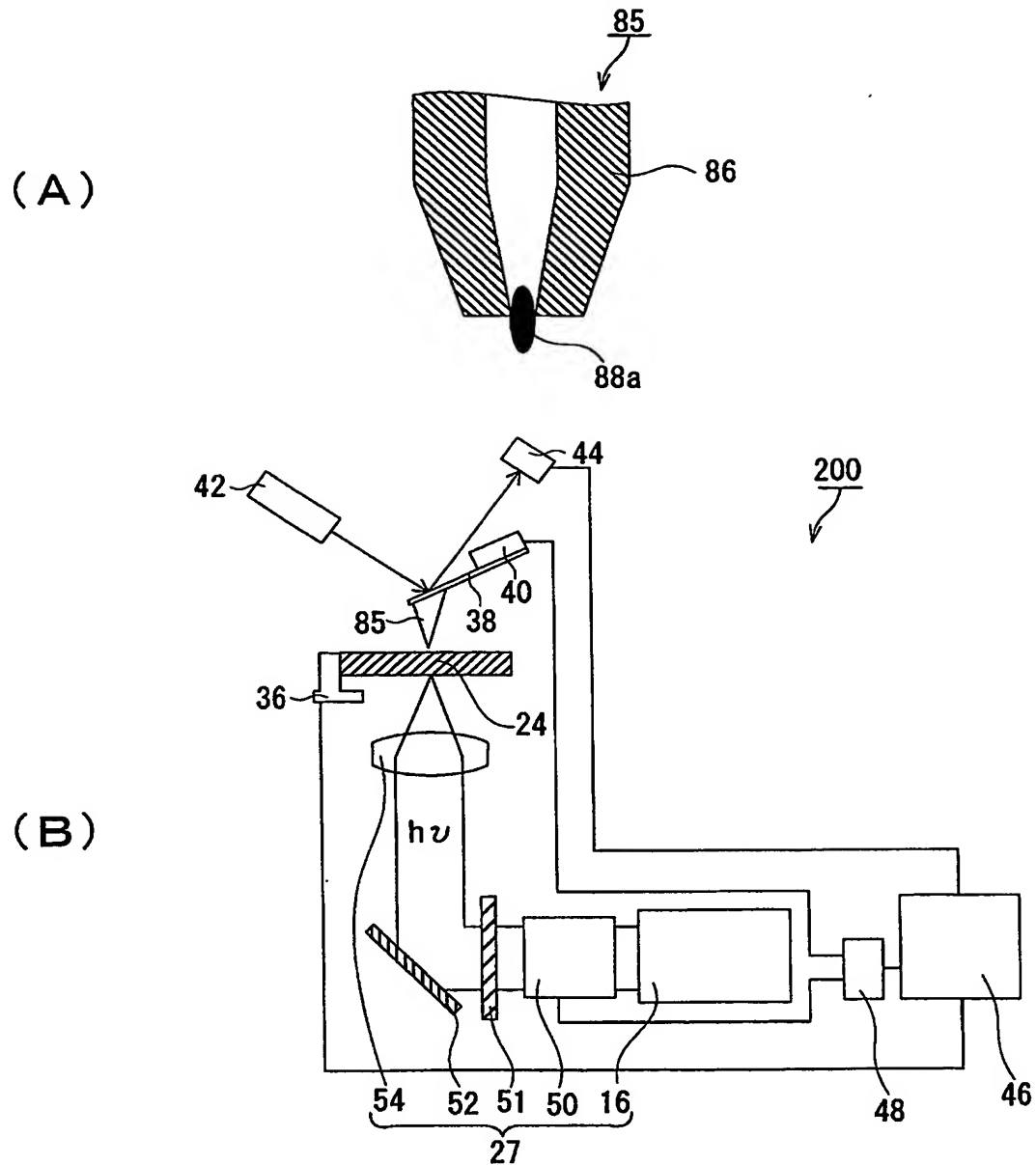
この発明の第 1 の実施の形態の説明図

【図 2】



この発明の第 1 の実施の形態の説明図

【図 3】



85: プローブ

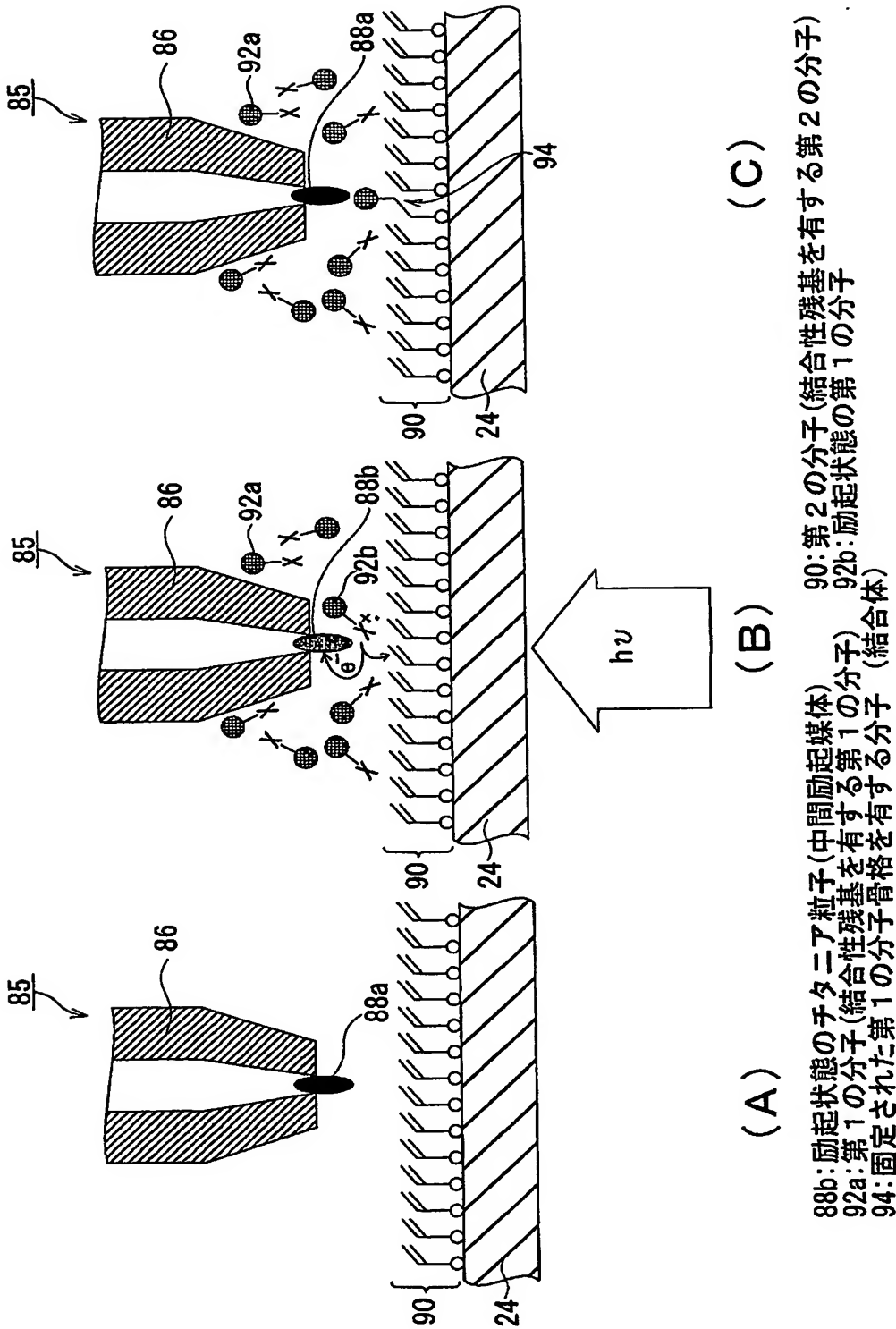
88a: チタニア粒子 (中間励起媒体)

86: 支持体

200: 分子結合装置

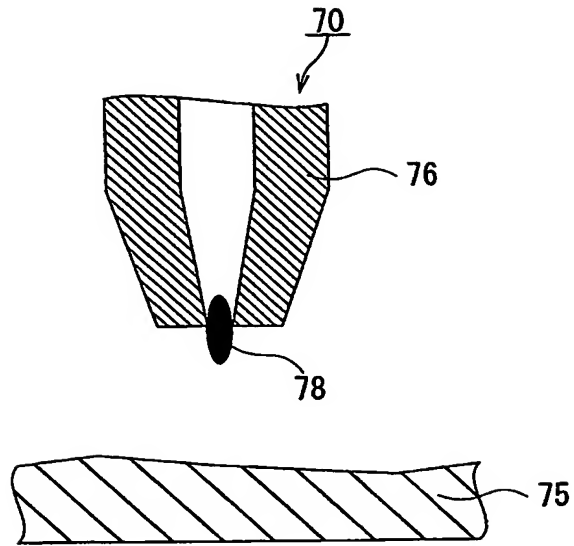
この発明の第 2 の実施の形態の説明図

【図 4】



この発明の第2の実施の形態の説明図

【図 5】



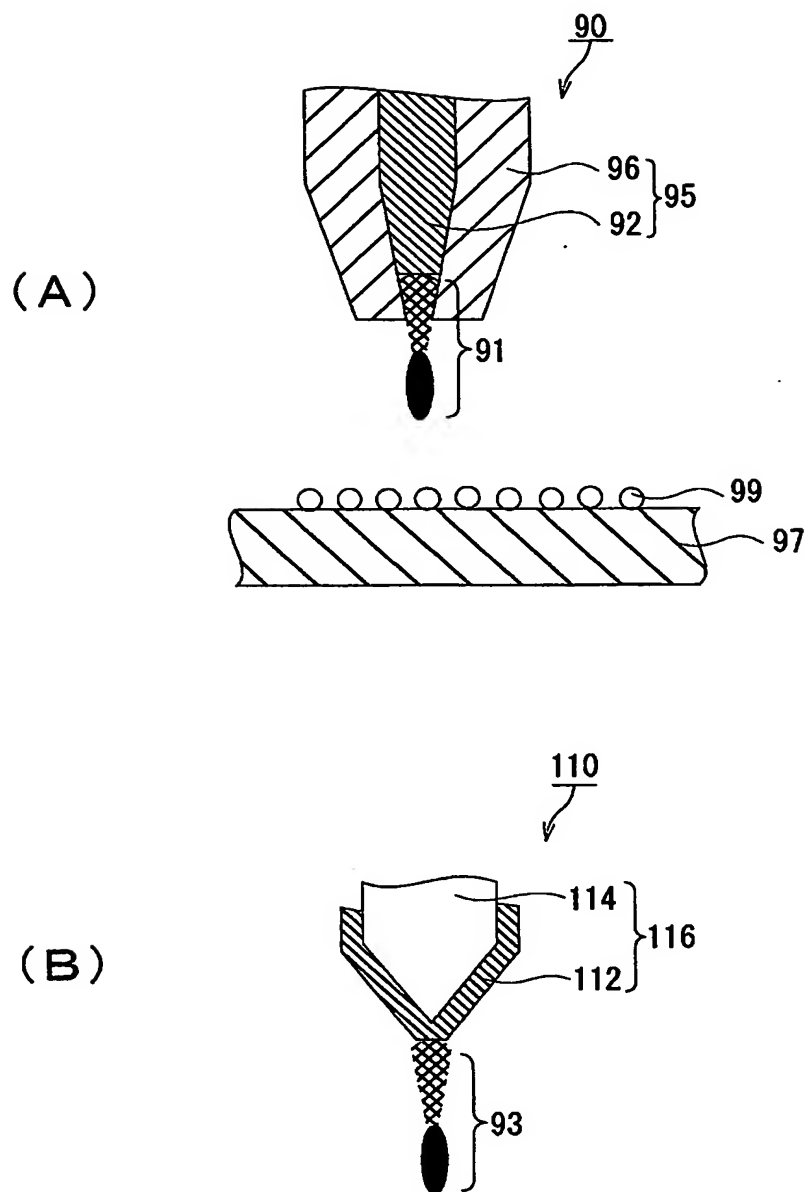
70: 第 1 のプローブ  
76: 支持体

75: 基板 (プローブ走査対象物質)  
78: コバルト粒子 (磁性粒子 (相互作用物質))

この発明の第 3 の実施の形態の説明図



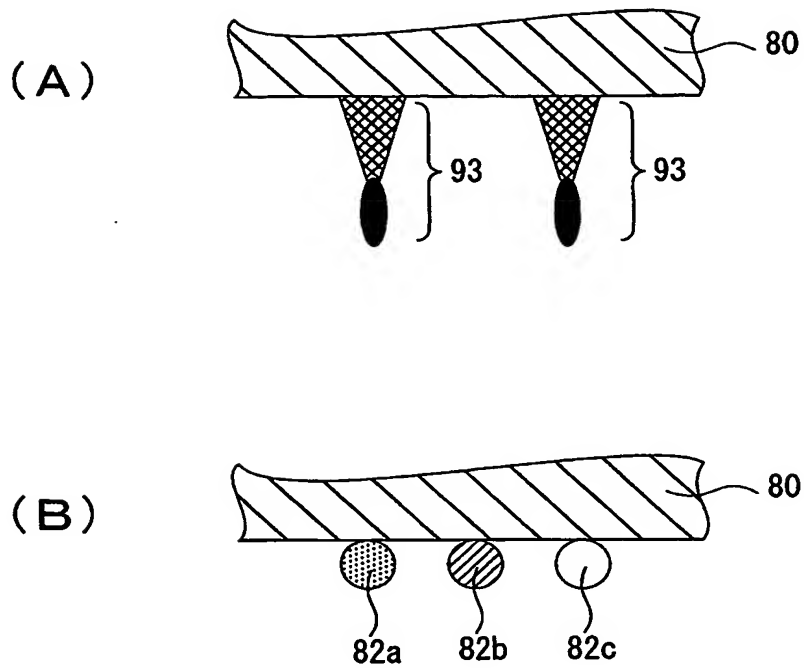
【図 6】



- |                    |                           |
|--------------------|---------------------------|
| 90: 第2のプローブ        | 91, 93: 分子(相互作用物質 (作用分子)) |
| 92: 支持体            | 96: キャピラリーチューブ            |
| 95: プローブ本体         | 97: 基板                    |
| 99: 分子(プローブ走査対象物質) |                           |
| 110: 第3のプローブ       | 112: 支持体                  |
| 114: プローブ基材        | 116: プローブ本体               |

この発明の第3の実施の形態の説明図

【図 7】



80: 支持体

この発明の第 3 の実施の形態の説明図

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ナノデバイス等の作製や、物理的あるいは化学的相互作用の測定等に用いて好適なプローブ。

【解決手段】 金線からなる支持体 12 に、中間励起媒体としての光増感分子である N-[3- {3, 5-ビス {3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-メルカプトベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルチオ} ベンジルオキシ} -プロピオニール-4-ニトロ-1-ナフチルアミン 18a が固定されている。この光増感分子に外部エネルギーを供給して光増感分子を励起三重項状態とすることにより、当該光増感分子から結合性残基を有する第 1 の分子に励起三重項エネルギー移動を発生させる。こうして、励起三重項エネルギー移動によって励起された第 1 の分子と当該第 1 の分子と結合されるべき被結合対象物である結合性残基を有する第 2 の分子とを結合させる。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-122630
受付番号	50300705011
書類名	特許願
担当官	鎌田 枉規 8045
作成日	平成15年 4月30日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 4月25日
-------	-------------

次頁無

特願 2003-122630

出願人履歴情報

識別番号

[301022471]

- |          |                  |
|----------|------------------|
| 1. 変更年月日 | 2001年 4月 2日      |
| [変更理由]   | 新規登録             |
| 住 所      | 東京都小金井市貫井北町4-2-1 |
| 氏 名      | 独立行政法人通信総合研究所    |
|          |                  |
| 2. 変更年月日 | 2004年 4月 1日      |
| [変更理由]   | 名称変更             |
| 住 所      | 東京都小金井市貫井北町4-2-1 |
| 氏 名      | 独立行政法人情報通信研究機構   |